

OPPERVLAKTESTRUKTUUR EN KATALYTISCHE AKTIVITEIT  
VAN Ni/SiO<sub>2</sub>-KATALYSATOREN MET EEN  
VERSCHILLENDE EFFEKTIEVE KRISTALLIETGROOTTE

W.M.T.M. SCHATS



OPPERVLAKTESTRUKTUUR EN KATALYTISCHE AKTIVITEIT  
VAN  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ -KATALYSATOREN MET EEN  
VERSCHILLENDE EFFEKTIEVE KRISTALLIETGROOTTE

PROMOTOREN:

PROF. DR. IR. J.W.E. COENEN

PROF. DR. V. POVEE



OPPERVLAKTESTRUKTUUR EN KATALYTISCHE AKTIVITEIT  
VAN  $\text{Ni/SiO}_2$ -KATALYSATOREN MET EEN  
VERSCHILLENDE EFFEKTIEVE KRISTALLIETGROOTTE

PROEFSCHRIFT

Ter verkrijging van de graad van doctor  
in de wiskunde en natuurwetenschappen  
aan de Katholieke Universiteit te Nijmegen, op gezag van  
de Rector Magnificus, Prof. Dr. P.G.A.B. Wijdeveld,  
volgens besluit van het College van Decanen  
in het openbaar te verdedigen op  
vrijdag 20 maart 1981  
des namiddags te 4 uur

door

Wilhelmina Margaretha Theresia Maria  
Schatz

geboren te Eindhoven

Voor Gerard  
aan mijn moeder

## Indeling van deze dissertatie

Deze dissertatie wordt begonnen met een algemene beschouwing over de plaats van het verrichte onderzoek binnen de katalyse en de achtergronden ervan in hoofdstuk 1.

In hoofdstuk 2 wordt achtergrondinformatie gegeven over nikkel op silica katalysatoren en wordt de bereiding van de in dit onderzoek gebruikte katalysatoren besproken.

In hoofdstuk 3 wordt een onderzoek van samenstelling en structuur van de katalysatoren besproken, gebaseerd op chemische analyse en oppervlaktemetingen door middel van adsorptie van waterstof en stikstof.

In hoofdstuk 4 wordt het inzicht in de op de katalysatoren optredende waterstofadsorptie verder gedetailleerd. Gepoogd wordt bepaalde vormen van waterstofadsorptie in verband te brengen met structurele details van het katalysatoroppervlak.

In hoofdstuk 5 wordt het onderzoek, beschreven in hoofdstuk 4 voortgezet met toepassing van een speciale techniek, de Temperatuur Geprogrammeerde Desorptie (TPD). Zowel de theoretische achtergrond van deze techniek als de opbouw van de apparatuur worden uitvoerig besproken. Een aantal verschillende bindingstoestanden van waterstof geadsorbeerd op de nikkelkatalysatoren, worden gedekteerd en zover als mogelijk gekwantificeerd.

In hoofdstuk 6 wordt het katalytisch gedrag van de katalysatoren voor twee reacties bestudeerd, de hydrogenering/hydrogenolyse van cyclopropan en de omzetting van mengsels van koolmonoxide en waterstof tot methaan. De daarbij waargenomen verschillen in aktiviteit in de reeks van katalysatoren worden in verband gebracht met de eerder verkregen structurele gegevens.

## Inhoudsopgave

Hoofdstuk 1. <u>Achtergrondinformatie en probleemstelling</u>	10
1.1 Inleiding	10
1.2 Structuur van metaalkatalysatoren	12
1.3 Experimenten aan goed gedefinieerde vlakken van éénkristallen	14
1.4 Structuurgevoelige en structuurongevoelige reacties	18
1.5 Onderzoek aan metaallegeringen; het begrip ensembles van actieve sites	19
1.6 Verdere komplikaties. Mogelijke redenen voor het niet observeren van structuurgevoeligheid	21
1.7 Samenvatting. Konklusies voor het uit te voeren onderzoek	24
Referenties	27
Hoofdstuk 2. <u>De in het onderzoek gebruikte <math>\text{Ni/SiO}_2</math>-katalysatoren</u>	29
2.1 Inleiding	29
2.2 Het systeem nikkel / silica	31
2.3 De structuur van de gereduceerde katalysator	32
2.4 Achtergrondgedachten bij precipitatie en de grondslag van de homogene precipitatie	37
2.5 De bereiding van de in dit onderzoek gebruikte $\text{Ni/SiO}_2$ -katalysatoren	39
2.6 Reduktie van de katalysatoren	41
Referenties	42
Hoofdstuk 3. <u>Karakterisering van de nikkel/silica-katalysatoren</u>	43
3.1 Inleiding	43
3.2 Experimentele technieken en verwerking van meetgegevens	47
3.2.1 Bepaling van het nikkelgehalte	47
3.2.2 De reductie van de katalysator	47
3.2.3 Bepaling van de reductiegraad	50

3.2.4	Bepaling van de grootte van het nikkeloppervlak	53
3.2.5	Bepaling van het totaaloppervlak	55
3.3	Resultaten	56
3.3.1	Nikkelgehalten	58
3.3.2	Metingen van het totaaloppervlak $S_{\text{BET}}$	58
3.3.3	De reductiegraad	59
3.3.4	Het nikkeloppervlak per gram katalysator $S_{\text{kat}}$	61
3.3.5	Afgeleide waarden	63
3.4	Diskussie en konklusies	64
3.5	Samenvatting en konklusie	66
	Referenties	67
Hoofdstuk 4. <u>Waterstofadsorptiemetingen op Ni/SiO<sub>2</sub>-katalysatoren met een verschillende effectieve kristallielgrootte</u>		68
4.1	Inleiding	68
4.2	Karakterisering van verschillende vormen van waterstofadsorptie op Ni/SiO <sub>2</sub> -katalysatoren	72
4.3	Experimentele methodes voor het kwantificeren van de verschillende vormen van geadsorbeerde waterstof	74
4.3.1	Inleiding	74
4.3.2	Waterstofadsorptie als functie van de tijd (meting van de trage adsorptie)	75
4.3.3	De extra adsorptie a.g.v. het afkoelen van de katalysator tot -80°C	76
4.3.4	Waterstofadsorptie als functie van de druk	76
4.4	Experimentele resultaten	78
4.4.1	Waterstofadsorptie als functie van de tijd. "De trage adsorptie"	78
4.4.2	"Extra waterstofadsorptie" bij afkoelen tot -80°C	87
4.4.3	Waterstofadsorptie als functie van de druk. "De zwakke adsorptie"	89
4.4.4	Samenvatting van experimentele gegevens	93
4.5	Diskussie en konklusies	94
4.5.1	Langzame, c.q. trage waterstofadsorptie	95
4.5.2	"Zwakke" waterstofadsorptie	99

4.5.3 "Extra waterstofadsorptie"	102
Referenties	105
Hoofdstuk 5. <u>Temperatuur-geprogrammeerde desorptie</u>	107
5.1 Theorie	107
5.1.1 Inleiding	107
5.1.2 Massabalans en kinetiek van thermische desorptie	108
5.1.3 De berekening van $\Delta H_{ads}$ uit een TPD-curve	112
5.2 Experimentele methoden	113
5.2.1 Apparatuur	113
5.2.2 De meetprocedure	117
5.3 Verhouding tussen snelheid van readsorptie, pompsnelheid en de toename van de druk in de meetopstelling	119
5.4 De simulatie van een TPD-spectrum	123
5.4.1 Inleiding	123
5.4.2 Het Langmuir-model	124
5.4.3 Het Volmer-model	125
5.4.4 Resultaten	127
5.4.5 Konklusie	133
5.5 De invloed van de adsorptie- en reductieprocedure op de TPD-spectra	136
5.5.1 Inleiding	136
5.5.2 Resultaten	137
5.5.3 Konklusie	152
5.6 TPD-spectra van katalysatoren met een verschillende nikkelgehalte en een daarmee samenhangende gemiddelde kristallietgrootte	157
5.6.1 Inleiding	157
5.6.2 Resultaten	158
5.6.3 Konklusie	163
5.7 Vergelijking van metingen, uitgevoerd in een statisch UHV-systeem met metingen, uitgevoerd in een flowsysteem	166
5.7.1 Inleiding	166
5.7.2 Experimentele methoden in het flowsysteem	167
5.7.3 Resultaten	169
5.7.4 Konklusie	182
Referenties	183

Hoofdstuk 6.	<u>Standaardactiviteiten en kinetische metingen aan testreacties.</u>	185
	<u>Struktuurgevoeligheid van de katalytische activiteit</u>	185
6.1	Inleiding	185
6.2	De reactie tussen cyclopropan en waterstof	187
6.2.1	Inleiding	187
6.2.2	Uitvoering van het onderzoek	189
	A. Keuze van de reaktiekondities	189
	B. Apparatuur	190
	C. Chemicaliën	192
	D. Reduktie van de katalysator	192
6.2.3	De uitgevoerde experimenten en de verwerking van de meetgegevens	192
6.2.4	Resultaten	195
	A. De standaardactiviteiten en selektiviteiten	195
	B. Kinetische gegevens	204
	B.1 Arrheniusparameters	204
	B.2 Reaktie-orde in waterstofdruk en cyclopropanedruk	207
6.2.5	Samenvatting van de observaties en hun interpretatie	208
	A. Samenvatting van de waarnemingen	208
	B. Diskussie en konklusies	209
6.3	De methanering van koolmonoxide	214
6.3.1	Inleiding	214
6.3.2	Uitvoering van het onderzoek	217
	A. Apparatuur	217
	B. Chemicaliën	217
	C. Reduktie van de katalysator	217
6.3.3	De uitgevoerde metingen en de verwerking van de meetgegevens	218
6.3.4	Resultaten	220
	A. Standaardactiviteiten en selektiviteit	220
	B. Kinetische gegevens	224
	C. "Trage", "zwakke" en "extra adsorptie"	225
6.3.5	Diskussie en konklusies	226
	Referenties	233

## Achtergrondinformatie en Probleemstelling

### 1.1 Inleiding

Katalyse is technologisch en economisch een uiterst belangrijk verschijnsel. Al in de zestiger jaren heeft Boreskov<sup>1</sup> gesteld, dat 90 % van de nieuwe processen in de chemische industrie berust op katalyse. Hiertoe behoren vnl. de grote-schaal processen van de aardolie- en petrochemische industrie, de produktie van belangrijke anorganische produkten zoals zwavelzuur, salpeterzuur en ammoniak en een lange reeks van kleinere schaal processen in de farmaceutische en voedsel-industrie.

Wat is het verschijnsel katalyse en welke stoffen noemen wij katalysatoren ?

Een katalysator is een stof die de snelheid van de reactie (in beide richtingen) bevordert, zonder dat hij deel uitmaakt van de overall omzetting. Er wordt onderscheid gemaakt tussen homogene en heterogene katalyse. In het eerste geval vormen katalysator en reaktant één fase, in het tweede geval vormt de katalysator een afzonderlijke fase.

Ofschoon een katalysator in een reactie niet verbruikt wordt, is het toch een reaktant in de volgorde van de reactiestappen.

De reaktanten vormen althans bij heterogene katalyse aan het katalysatoroppervlak chemisorptiecomplexen (intermediaire verbindingen) die langs eenvoudiger weg verder kunnen reageren dan molekulen zonder katalysator. Als regel is de aktiveringsenergie van de gekatalyseerde reactie lager dan voor de reactie in de gasfase. Deze verlaging wordt bereikt doordat bij de gekatalyseerde reacties een geheel andere volgorde van reactie-stappen plaatsvindt dan bij een reactie zonder katalysator.

Met betrekking tot de versnelling van de gekatalyseerde reactie spreken wij over de aktiviteit van de katalysator.



Kwantitatief karakteriseren wij de katalysatoraktiviteit door één van de volgende parameters :

- a) de snelheid van de reactie bij een bepaalde temperatuur onder goed gekozen en gedefinieerde standaardcondities;
- b) door de temperatuur waarbij een bepaalde reactiesnelheid wordt bereikt onder standaardcondities;
- c) door de snelheidsparameters te evalueren - de aktiverings-energie en de preëxponentiële faktor van de reactie-snelheidskonstante en de ordes in de reaktanten.

De snelheid en de frequentiefactoren worden bij de heterogene katalyse betrokken per éénheid oppervlak.

Katalysatoren beschikken voorts over een belangrijke eigenschap om de reactie in de gewenste richting te leiden. Dikwijls is onder de gegeven condities meer dan één reactie thermodynamisch mogelijk. De katalysator werkt dan vaak sturend door één reactie meer dan de andere te bevorderen: de katalysator werkt selektief.

Zoals hierboven reeds opgemerkt, bestaat heterogene katalyse uit de vorming van intermediaire verbindingen en hun verdere omzetting aan het katalysatoroppervlak. Onder de reactie-omstandigheden worden de reaktanten en andere intermediairen aan het oppervlak geadsorbeerd. Het belangrijkste voor de katalyse is binding door chemische bindingskrachten en wij spreken dan over chemisorptie.

De katalytische aktiviteit voor vaste stoffen zetelt in het oppervlak. In eerste benadering moeten wij dus verwachten dat de katalytische aktiviteit evenredig is aan de grootte van het metaaloppervlak. Dit is globaal juist, hetgeen tot gevolg heeft dat nagenoeg alle technisch belangrijke metaalkatalysatoren een groot specifiek metaaloppervlak hebben. Men streeft naar een zo goed mogelijk gebruik van "elk atoom" van het metaal, wat goed begrijpelijk is gezien de prijs van metalen zoals platina, iridium of rhodium, doch wat ook voor minder kostbare metalen zoals nikkel belangrijk is. Op de bereidingsmethode van goed gedispergeerde metalen op drager (een drager maakt het mogelijk dat een groot specifiek oppervlak wordt bereikt en behouden tijdens de reactie) zullen we later nog in meer detail ingaan (Hoofdstuk 2).

Dat de veronderstelde evenredigheid tussen oppervlak en activiteit niet absoluut behoeft te zijn, hangt samen met de structuur van metaalkatalysatoren. Het in dit proefschrift beschreven onderzoek handelt over deze relatie tussen oppervlak en activiteit.

## 1.2 Structuur van metaalkatalysatoren

De metalen in metaalkatalysatoren zijn kristallijn. Zo is bijv. nikkel ook in een katalysator op drager (ook bij de kleinste deeltjesgrootte) gekristalliseerd in een vlakken-gecentreerd kubisch rooster (f.c.c.). Om een groot specifiek oppervlak te hebben (een groot oppervlak per eenheid van massa en dus per eenheid van volume) moet het metaal in de katalysator uiterst fijn verdeeld zijn, dus bestaan uit zeer kleine kristallieten, als regel met een afmeting van slechts enkele nm. Zowel bij de bereiding (zie later) als ook bij het gebruik in de katalytische reaktor worden de katalysatoren als regel blootgesteld aan hoge temperaturen. Het metaal zal er dan naar streven zijn aanzienlijke oppervlakte-energie (de oppervlakte-atomen hebben lagere coördinatie, minder bindingen met burens, dan in het hart van het kristal) te verlagen, enerzijds door oppervlakteverkleining, anderzijds door expositie van zoveel mogelijk dichtgepakte kristallografische vlakken. Voor f.c.c.-metalen, waaronder nikkel, zijn de dichtstgepakte vlakken de (111), (100) en (110) vlakken. In deze volgorde hebben deze vlakken een stijgende oppervlakte-energie en een dalende pakkingsdichtheid.<sup>2</sup>

Theoretische beschouwingen, van Wulff<sup>3</sup>, van Poltorak et al<sup>4</sup> en van Hardeveld et al<sup>5</sup> maken aannemelijk dat een nikkelkristalliet van het juiste aantal atomen waarschijnlijk (111)- en (100)-vlakken in het oppervlak zal hebben, een kubo-oktaëder dus. Mogelijk is er nog een verdere afronding d.m.v. (110)-vlakken. Dit leidt tot het principe van oppervlakteheterogeniteit: expositie van verschillende kristalvlakken en de doorsnijdingen

daarvan: ribben en hoekpunten. Vooral in een klein kristalliet, kleiner dan 5 nm, is het aantal atomen in ribben en hoekpunten een vrij hoog percentage van het totale aantal atomen in het oppervlak. Wij vinden zodoende in het oppervlak atomen met een grote diversiteit in coördinatiegetal, tussen 3 en 9. Zowel Poltorak<sup>4</sup>, Hardeveld en Van Montfoort<sup>6</sup> en Boudart<sup>7</sup> concluderen, dat indien kristallietgrootte-effecten op katalytische activiteit een rol spelen, dit het geval zal zijn in het gebied van kristallietgrootten tussen 1 en 5 nm.

Door Hardeveld en Van Montfoort<sup>6</sup> werd nog een andere overweging geïntroduceerd, die deze overtuiging versterkt. Bereidingsmethoden voor goede katalysatoren, zoals later besproken, zijn erop gericht te verhinderen dat kleine kristallieten sinteren, samengroeien tot grotere, met verlies van specifiek oppervlak. Dat impliceert dat in een bepaalde fase van het bereidingsproces voor ieder kristalliet het aantal atomen vastligt. Regelmatige kubo-oktaëders hebben voor opeenvolgende afmetingen diskrete aantallen atomen. Voor tussenliggende atoomaantallen is konstruktie van zo'n regelmatig lichaam, met uitsluitend dichtgepakte vlakken, niet mogelijk. We hebben atomen "over". Waar we die ook plaatsen geven ze aanleiding tot "ruwere" vlakken. Uit die overweging volgt o.a. dat het aantal "B5-sites" (a.h.w. een kuultje in het oppervlak omringd door 5 metaalatomen) stijgt met afnemende kristallietgrootte. De waarschijnlijkheid van optreden daarvan is aanmerkelijk bij kristallieten met een boldiameter tussen 1.5 en 7 nm met een maximum in de buurt van 2 tot 2.5 nm.

Men kan verwachten dat het optreden van zulk een spectrum van verschillende coördinatiegetallen in een kristaloppervlak zal leiden tot verschillen in chemische affiniteit voor adsorberende moleculen en atomen. Verschillende bindingstoestanden van b.v. geadsorbeerde waterstof, zoals deze gedemonstreerd worden door Thermische Desorptie Spectra<sup>8,9,10</sup> zijn o.a. hieraan toegeschreven. Uit veld-emissie-spectroscopie is ook bekend dat de elektronen-uittree-arbeid verschillend is voor verschillende geëxposeerde vlakken<sup>11</sup>. Op ons laboratorium is het voorkomen van verschillende bindingstoestanden voor één katalysator aangetoond door Van Meerten<sup>11</sup>.

Wij spraken eerder over het mechanisme van katalyse, dat bestaat uit een aantal opeenvolgende stappen, waarin ook de katalysator een reaktant is. Het moet duidelijk zijn dat oppervlakteheterogeniteit en de daarmee geassocieerde verschillen in chemisorptieve bindingssterkten de mogelijkheid openen dat de katalytische aktiviteit niet strikt evenredig is met het specifiek metaaloppervlak doch mede afhankelijk is van de gedetailleerde structuur van het metaaloppervlak.

Zoals wij later zullen zien worden dergelijke a priori te verwachten verschillen in specifieke aktiviteit voor sommige reacties inderdaad gevonden, voor andere reacties echter niet of ternauwernood.

### 1.3 Experimenten aan goed gedefinieerde vlakken van éénkristallen

De hiervoor gegeven overwegingen hebben ertoe geleid dat in de laatste 20 jaar in vele laboratoria chemisorptie- en katalyse-studies zijn gedaan aan goed gedefinieerde kristalvlakken van éénkristallen van metalen. De oudste methode in dit opzicht is het gebruik van veldemissie-mikroskopie<sup>12</sup>. Later werd vnl. door de school van Somorjai<sup>13</sup> in Berkeley ook de techniek van makroskopische éénkristalvlakken geïntroduceerd. Bij deze onderzoekingen worden bijv. de f.c.c.-vlakken (111), (100) of (110) gesneden en in een daartoe geschikt apparaat bestudeerd. Daarnaast worden ook sneden gemaakt van éénkristallen die over een kleine hoek gekanteld zijn t.o.v. kristallografische vlakken met lage index. Zo kan een oppervlak gemaakt worden bestaande uit terrassen met een (111)-structuur van bijv. 6 atoomrijen breed, onderbroken door stappen van één atoomlaag dik. Zo ontstaan atomen aan het oppervlak met de oorspronkelijke (111)-coördinatie van 9, maar ook een goed gedefinieerd aantal atomen met lagere coördinatie. Op deze oppervlakken met een goed gedefinieerd aantal kristallografisch afwijkende defekten werden chemisorptie-

en katalyse-studies gedaan. Aldus werd gevonden dat de aanwezigheid van steps tot een grotere waarschijnlijkheid van adsorptie leidt van moleculen die vanuit de gasfase op het oppervlak botsen (verhoging van de kleefkans). Tevens werd gevonden dat ook de reactie die na de adsorptie volgt met verschillende snelheid verloopt op ideale gladde oppervlakken en op oppervlakken met defekten.

Een volledige lijst van bevindingen zou zeer lang zijn, maar laten wij hier tenminste enkele voorbeelden noemen van resultaten met een zekere relevantie voor het onderzoek in dit proefschrift.

De school in Berkeley heeft ontdekt dat bij benzeenadsorptie de aanwezigheid van steps tot gedeeltelijke de-hydrogenering van benzeen leidt. Zijn ook kinks aanwezig dan gaat de afbraak zelfs bij betrekkelijk lage temperaturen verder. Niet alleen de C-H, maar ook de C-C bindingen worden verbroken. Er treedt een sterkere koolafzetting op. Bij studies van reacties in koolwaterstof/waterstof mengsel werden o.a. de volgende observaties gedaan. De de-hydrogenering van cyclohexeen tot benzeen blijkt een struktuurongevoelige reactie te zijn; hydrogenolyse van cyclohexaan tot hexaan is daarentegen wel struktuurgevoelig. Hydrogenering van cyclopropaan tot propaan verloopt even snel op een glad oppervlak als op oppervlakken met defekten.

Een belangrijke konklusie was dat bij de koolwaterstofreactie vaak een koolstoflaag op het metaal wordt gevormd die dan alleen bepaalde metaalatomen verder laat reageren, bijv. de atomen van de steps of kinks. Koolstoflagen op verschillende oppervlakken verschillen vaak in ordeningsgraad en de ordening blijkt invloed te hebben op de selektiviteit en aktiviteit in bepaalde koolwaterstofreacties. De zojuist genoemde resultaten zijn grotendeels met Pt-oppervlakken verkregen, maar de experimenten met een reeks andere metalen bevestigen dat de bovenstaande konklusie van een geheel algemeen karakter is. Een uitgebreid samenvattend overzicht van de resultaten in Berkeley verkregen, zal binnenkort verschijnen<sup>14</sup>.

Uit de omvangrijke literatuur betreffende het onderzoek aan éénkristallen nog enkele resultaten verkregen met Ni. Dalmai et al. (Inst. de Catalyse, CNRS, Villeurbanne) heeft de specifieke aktiviteit per oppervlakte-atoom (T.O.N.) bepaalt voor

3 kristalvlakken van Ni, t.w. (111), (110) en (100) voor de hydrogenering van benzeen<sup>15</sup>. De T.O.N.'s staan in een verhouding van 1 : 2 : 1. Voor de benzeenhydrogenering is dus een vrij matige structuurgevoeligheid te verwachten. De groep in Utrecht heeft reacties van methaan onderzocht aan Ni-oppervlakken<sup>16</sup>. Zij vonden dat de vlakken (111), (110) en (100) verschilden in zowel de kleefkans van het methaan als ook in de kinetiek van de methaanontleding. Voor dit proefschrift is ook een recent artikel uit Jülich van belang<sup>17</sup>, waarin vermeld wordt dat de aanwezigheid van steps de kans op CO-dissociatie vergroot.

Vatten wij onze beschouwingen over kristalstructuur, zoals deze doorsprekt in het oppervlak, samen, dan kunnen wij stellen dat voor het oppervlak van praktische katalysatoren met kleine metaalkristallieten verwacht moet worden dat dit een distributie van oppervlakte-atomen van verschillende coördinatie zal vertonen, die dus moet resulteren in oppervlakteheterogeniteit. Blijkbaar spreekt deze oppervlakteheterogeniteit op sterk verschillende wijze door in de specifieke katalytische aktiviteit. Taylor sprak de verwachting daarvoor reeds lang geleden uit: "There will be all extremes between the case in which all the atoms in the surface are active and that in which relatively few are so active" en "... the amount of surface which is catalytically active is determined by the reaction catalysed"<sup>18</sup>.

Een aspekt van structuurgevoeligheid verdient nog nadere beschouwing, n.l. de relatie tussen structuurgevoeligheid en het katalytische mechanisme van de beschouwde reactie. Teneinde dit punt te introduceren citeren wij onderzoek aan de katalytische ontleding van mierenzuur aan goed gedefinieerde kristalvlakken van koper door Crocker et al<sup>19</sup> tussen 230 en 420°C en aan zilver-éénkristalvlakken van Rienäcker et al<sup>20</sup> tussen 155 en 200°C. De gegevens zijn weergegeven in tabel (1.1).

De laatste vier kolommen werden door ons berekend aan de hand van de door de auteurs gegeven parameters, als getoond in kolommen 2 en 3. Bij de eerst gegeven temperatuur, ergens in het gebied van meettemperaturen dat in de experimenten verkend werd, zijn de snelheden nagenoeg exact gelijk op de drie kristalvlakken. In de beide volgende kolommen, die de grenzen van de bestreken temperatuurgebieden betreffen, zijn er al snelheids-

Cu-kristallen	E(kcal/mol)	log P	log r			
			249°C	230°C	420°C	100°C
(100)	8.5	- 2.3	- 5.9	- 6.0	- 5.0	- 7.3
(110)	16.0	0.7	- 6.0	- 6.3	- 4.4	- 8.7
(111)	19.0	2.1	- 5.9	- 6.2	- 3.9	- 9.0
-----						
Ag-kristallen	E	log P	log r			
			177°C	155°C	200°C	75°C
(100)	26.2	10.8	- 1.8	- 2.6	- 1.3	- 5.7
(110)	30,4	12.8	- 1.8	- 2.7	- 1.2	- 6.3
(111)	16.0	5.9	- 1.8	- 2.9	- 1.5	- 4.1

*tabel 1.1*  
*Kinetische parameters van mierenzuurontleding.*

verschillen, ofschoon ze niet erg groot zijn. Wordt geëxtrapoleerd naar een lagere temperatuur - wat overigens niet altijd gerechtvaardigd is - dan treden er aanmerkelijke verschillen aan het licht, ca. een factor 160 bij Ag, en een factor 50 bij Cu, bij de in de laatste kolom gegeven temperatuur.

Deze observaties wijzen erop dat het zeer wel mogelijk is dat bij beperken van de studie van structuurgevoeligheid tot een enkele reactietemperatuur - zoals zeer vaak gebeurt - het gevaar bestaat dat al te gemakkelijk wordt aangenomen dat structuurgevoeligheid gering of afwezig is. Het voorbeeld in bovenstaande tabel laat zien dat gelijke snelheden op verschillende kristalvlakken op zeer verschillende manier tot stand komen. Op deze mogelijkheid werd door ons reeds eerder gewezen<sup>21</sup>. Het verschijnsel dat zich hier voordoet wordt Compensatie-Effect genoemd. In onze onderzoeken zullen wij dit effect ook ontmoeten.

#### 1.4 Struktuurgevoelige en struktuurongevoelige reacties

Zoals reeds eerder werd vermeld, is de principiële mogelijkheid dat niet het gehele oppervlak in gelijke mate bijdraagt tot de katalytische aktiviteit in een vroeg stadium uitgesproken door Sir Hugh Taylor<sup>18</sup>. Steun voor deze gedachte werd gevonden in experimenten met katalysatorvergiftiging, o.a. door Maxted<sup>12</sup>, Mars et al<sup>13</sup> en Roginskii<sup>14</sup>, waaruit bleek dat soms een hoeveelheid gifstof, veel kleiner dan de monolaag-capaciteit, de katalytische aktiviteit geheel of nagenoeg geheel deed verdwijnen. Dit gaf grond aan de gedachte dat een fractie van het metaaloppervlak drager was van de gehele katalytische aktiviteit.

Eerst nadat betrouwbare bepalingsmethoden voor de grootte van het metaaloppervlak ter beschikking kwamen kon de vraag of de katalytische aktiviteit al of niet evenredig was met de grootte van het metaaloppervlak systematisch onderzocht worden. Vanzelfsprekend moest daarnaast ook de meettechniek voor katalytische reactiesnelheden zodanig verfijnd worden dat ook eventuele kleine verschillen met voldoende zekerheid bepaald konden worden.

Tot op zekere hoogte kan gesteld worden dat nu aan deze beide voorwaarden voldaan is. Dit geldt waarschijnlijk in voldoende mate voor de edele groep VIII-metalen. Op de specifieke moeilijkheden die optreden bij nikkelkatalysatoren komen wij later terug.

In de laatste 10 - 15 jaar is in diverse laboratoria onderzoek gedaan ter beantwoording van bovengestelde vraag. Aanvankelijk leverde dit onderzoek een verwarrend beeld op met ten dele tegenstrijdige conclusies.

Het is de verdienste van Boudart<sup>15</sup> in Stanford University, in wiens laboratorium ook zeer veel onderzoek aan de relatie tussen kristallietgrootte en specifieke aktiviteit is gedaan, een systematiek te onderkennen in de verwarrende, beschikbare gegevens. Hij greep daarbij terug op de eerder geciteerde uitspraak van Taylor: Er moet onderscheid gemaakt worden in de beschouwde reacties.

Boudart deelde de katalytische reacties op metalen in twee groepen :



"Facile" of "Structure Insensitive" - structuurongevoelig,  
"Demanding" of "Structure Sensitive" - structuurgevoelig.

Strukturongevoelige reacties werden gedefinieerd als die reacties, waarvan de specifieke activiteit van een reeks katalysatoren met een breed gebied van dispersies weinig (faktor 3) uiteen liepen.

Verrassenderwijze blijkt nu dat de groep van reacties, die niet of nauwelijks gevoelig zijn voor de oppervlaktestructuur - althans in zoverre deze te beïnvloeden is door de dispersie, de fijnheid van verdeling, de kristallietgrootte - zeer omvangrijk is, terwijl de groep van structuurgevoelige reacties veel beperkter blijkt. Voor het in dit proefschrift te bespreken onderzoek is het van belang dat hydrogenering van vele onverzadigde koolwaterstoffen, waaronder etheen, cyclopropaan en benzeen als structuurongevoelig worden aangemerkt. Hydrogenolysereacties, bijv. van ethaan, daarentegen worden als structuurgevoelig aangemerkt. Deze conclusies zijn in grote trekken in overeenstemming met de door Somorjai aan éénkristallen verkregen aanwijzingen. Op een nadere indeling van reacties en type van structuurgevoeligheid, voorgesteld door Manogue en Katzer<sup>16</sup>, komen we later nog terug.

#### 1.5 Onderzoek aan metaallegeringen; het begrip ensembles van actieve sites

Een verschillende structuur van atomen in metallische oppervlakken in aanwezigheid van defekten leidt niet alleen tot verschillen in chemisorptie-bindingssterkte en in coördinatie van atomen uit de gechemisorbeerde molekulen aan de metaaloppervlakken, maar ook tot verschillen in structuur en geometrie binnen de chemisorptiecomplexen met meer dan één metaalatoom uit het oppervlak. In tegenstelling tot de situatie bij homogene mononucleaire katalytisch actieve complexen, is er op de metaal-

oppervlakken altijd een mogelijkheid een chemisorptiecomplex te vormen met een groep van oppervlakte-atomen. Op dit aspect van katalytische reacties werd het eerst gewezen door Balandin<sup>17</sup> in 1929 en later door Kobozev<sup>18</sup>. Balandin noemde het beperkte aantal metaalatomen dat deel uitmaakt van een chemisorptiecomplex een multiplet, Kobozev noemde het een ensemble van actieve sites. De symmetrie van ensembles zowel als de onderlinge afstanden tussen de atomen zijn van belang voor de katalytische reacties, hetgeen vaak in de literatuur een geometrische faktor wordt genoemd. Verschillen tussen de katalytisch actieve metalen komen in de eerste plaats door de verschillen in hun elektronische structuur, maar het geometrische aspect mag niet verwaarloosd worden. Dat blijkt uit het onderzoek aan katalysatoren in de vorm van legeringen van een actief groep VIII-metaal met een in-actief Ib-metaal. Dit kan n.l. als een alternatieve methode beschouwd worden om kleine clusters van actieve metaalatomen te verkrijgen. Naarmate de verdunningsgraad van het actieve metaal toeneemt, neemt de waarschijnlijkheid af van het optreden in oppervlakken van grotere ensembles van actieve sites. Dus ook op deze wijze kan de structurgevoeligheid van reacties bestudeerd worden, met name m.b.t. de eisen die de reacties stellen aan de beschikbare ensemble-grootte.

Dit type onderzoek vindt de laatste 15 jaar in vele laboratoria plaats. Gevonden werd dat bijna alle selektiviteits- en aktiviteitsveranderingen, veroorzaakt door legeren, verklaard kunnen worden door de verandering in ensemble-grootte en -samenstelling (voor een overzicht van de in Leiden verkregen resultaten, zie bijv.<sup>19</sup>). Enkele konklusies uit het omvangrijke onderzoek aan legeringen die ook relevant zijn voor dit proefschrift, worden hieronder weergegeven.

#### Cyclopropanhydrogenering

Bij verdunning van Ni met Cu wordt de hydrogenolyse naar methaan en ethaan onderdrukt, de hydrogenering tot propaan (analogie van additie van waterstof op een olefine band) wordt door het wegvallen van de concurrerende reacties zelfs bevorderd. Ook hier weer de konklusie dat hydrogenolyse een groter ensemble vereist dan hydrogenering.

### Reforming-reakties van n-hexaan

De selektiviteit voor reakties waarbij de molekuulgrootte behouden blijft, neemt toe bij verdunning van Ni met Cu, de hydrogenolyse wordt geremd. Overeenkomstige konklusies kunnen ontleend worden aan dezelfde reakties aan Pt-Au-legeringen en nog een aantal andere systemen.

### Reakties van CO met waterstof

Methanering en Fischer-Tropsch synthese worden sterk onderdrukt door verdunnen van Ni met Cu. Blijkbaar vereisen ook deze reakties relatief grotere ensembles van Ni-atomen.

Kort samengevat zijn de voor ons onderzoek belangrijke conclusies van het werk aan groep VIII/groep IB-alliages dus :

- hydrogenering van olefinen en daarmee verwante verbindingen (cyclopropaan) vereisen een relatief klein ensemble,
- hydrogenering van benzeen vereist een wat groter ensemble,
- hydrogenolyse van C-C-bindingen in alkanen (hydrokraken) vereist een nog groter ensemble,
- ook methanering van CO schijnt een groot ensemble te vergen.

### 1.6 Verdere complicaties. Mogelijke redenen voor het niet observeren van structuurgevoeligheid

Wij hebben gezien dat er redenen te over zijn om in een praktische katalysator met kleine metaalkristallieten oppervlakteheterogeniteit te verwachten. Wij zullen later zien dat deze ook experimenteel kan worden aangetoond.

Anderzijds blijkt uit de literatuur dat vele katalytische reakties niet of nauwelijks structuurgevoelig zijn. Hoe zijn die twee observaties te rijmen, hoe kan begrepen worden dat een katalytische reactie op een ongetwijfeld heterogeen oppervlak in

zijn snelheidsgedrag daarvoor ongevoelig blijkt ?

Daarvoor zijn twee principes naar voren te brengen, die al of niet gelijktijdig kunnen opereren :

1. De reactie is werkelijk ongevoelig voor verschillen in oppervlaktestructuur.  
Hoe dit mogelijk is, is compact aangegeven door Boudart<sup>7</sup>. Wij brengen in herinnering dat iedere katalytische reactie essentieel complex is, d.w.z. in een aantal op-eenvolgende stappen verloopt. Dikwijls is één van deze vergeleken met de overige de moeilijkste, de snelheidsbepalende stap (rds). De stappen na de rds hebben geen invloed op het snelheidsgedrag. Mits de rds relatief moeilijk genoeg is, zijn de stappen vóór de rds nagenoeg in evenwicht met de reaktanten. Afhankelijk van de reactie-condities kunnen die evenwichtsliggingen zeer ongevoelig zijn voor de oppervlaktestructuur, bijv. doordat de oppervlaktebezetting praktisch volledig is, ongeacht de structuur van het oppervlak. Stappen na de rds hebben geen invloed op het kinetisch gedrag. De rds speelt aldus een essentiële rol in het snelheidsgedrag: Is die stap erg structuurgevoelig, dan zal de gehele reactie het zijn. Boudart heeft deze gedachtengang mathematisch geformuleerd.
2. De katalytische reactie "ziet" in de steady state niet het oorspronkelijke oppervlak, maar een oppervlak, dat onder de invloed van reaktanten en reactie-condities zodanig gemodificeerd is, dat aanvankelijk wel aanwezige verschillen in structuur verdwenen zijn. Daarvoor zijn nog drie mogelijkheden te onderkennen :
  1. minder dichtgepakte kristalvlakken kunnen bij hoge temperatuur een reconstructie ondergaan - faceteren - om de oppervlakte-energie te verlagen, bijv. door vorming van "dakkanten" van (111)-vlakken<sup>30</sup>. Voor de meeste katalysatoren en katalytische reacties is deze mogelijkheid niet van groot praktisch belang, doordat de aktiveringstemperatuur aanmerkelijk hoger gekozen wordt dan de werktemperatuur van de reactie.

11. sommige chemisorpties - essentiële stappen in katalytische mechanismen - gaan gepaard met het vrijkomen van adsorptiewarmte. Die moet - ter plaatse van de chemisorptie opgenomen worden door de katalysator. De soms aanzienlijke aktiveringsenergie voor zelfdiffusie in het metaalkristal kan daardoor ter beschikking komen, waardoor structurele veranderingen optreden. Dit wordt "corrosieve chemisorptie" genoemd.<sup>31</sup> Bijvoorbeeld blootstelling van een nikkelkatalysator aan de atmosfeer bij kamertemperatuur resulteert in een zo hevige reactie (de adsorptiewarmte van zuurstof op Ni is ca. 400 KJ/mol) dat de zuurstofadsorptie niet tot een monolaag beperkt blijft, maar doorgaat onder vorming van bulk nikkeloxide, dikwijls vele atoomlagen dik<sup>32</sup>. Een ander voorbeeld is dat de oppervlaktesamenstelling van allages zich kan instellen, afhankelijk van de gasatmosfeer<sup>33</sup>. Als gevolg van deze verschijnselen hoeft dus de oppervlaktestruktuur onder reactieomstandigheden niet identiek te zijn met die van de katalysator vóór de reactie.
- iii. wij bespraken reeds, dat bij reacties van koolwaterstoffen op metaaloppervlakken een koolstofhoudende laag (carbonaceous layer) op het oppervlak kan worden afgezet. Het is niet onwaarschijnlijk dat de actiefste plaatsen op het oppervlak door deze afzetting inactief gemaakt worden (zelfvergiftiging). Het is mogelijk dat door dit verschijnsel aktiviteitsverschillen, die aanvankelijk aanwezig waren als gevolg van verschillen in oppervlaktestruktuur, "gedempt" worden. Sommige onderzoekers gaan zelfs zover, dat ze de katalytische aktiviteit gelokaliseerd achten in deze koolstofhoudende laag, die door het onderliggende metaaloppervlak geaktiveerd wordt<sup>34,35</sup>. Het is overigens evenzeer mogelijk, dat de zelfvergiftiging zelfs een versterkend effect op structuurgevoeligheid heeft.

Op grond van dit soort overwegingen kwamen Manogue en Katzer<sup>16</sup> ertoe de door Boudart geïntroduceerde indeling verder uit te bouwen, door de struktuurgevoelige reakties verder onder te verdelen in :

- primaair struktuurgevoelig: aktiviteitsverschillen zijn het direkte gevolg van verschillen in oppervlaktestruktuur, bijv. in katalysatoren met verschillende kristallietgrootte.
- secundair struktuurgevoelig: tengevolge van een verschillende mate van zelfvergiftiging, gerelateerd aan de kristallietgrootte, ontstaan verschillen in - residuele - aktiviteit, of worden zulke verschillen versterkt.
- primaair sizegevoelig: de aktiviteitsverschillen zijn het gevolg van de verandering in elektronische eigenschappen van de katalysator a.g.v. een wijziging in de struktuur.

De genoemde auteurs citeren een aantal voorbeelden van deze verdeling in struktuurgevoeligheid.

### 1.7 Samenvatting. Conclusies voor het uit te voeren onderzoek

Aan de gegevens, die in het voorgaande besproken zijn, kunnen een aantal belangrijke conclusies ontleend worden:

1. Het oppervlak van kleine metaalkristallieten moet heterogeen zijn: verschillende kristalvlakken en de doorsnijdingen daarvan hebben tot gevolg dat in het oppervlak atomen van uiteenlopende coördinatie aanwezig moeten zijn. Daarmee zijn energetische verschillen geassocieerd. Daarenboven bestaat de mogelijkheid van voorkomen van bijzondere "sites" op zgn. "ruwe" vlakken. In de derde plaats zal de beschikbaarheid van ensembles van oppervlakte-atomen van een gegeven grootte afnemen met de

kristallietgrootte.

2. Interessante verschillen in oppervlaktestructuur zijn vooral te verwachten in het gebied van kleine kristallietafmetingen, vooral beneden ca. 7 nm boldiameter.
3. De mogelijkheid bestaat - en deze is ook gedemonstreerd - dat de genoemde verschillen in oppervlaktestructuur resulteren in verschillen in specifieke katalytische activiteit.
4. Deze verschillen in activiteit - de structuurgevoeligheid - hangt af van het mechanisme van de bestudeerde reactie. Bepaalde reacties kunnen intrinsiek structuurongevoelig zijn.
5. Bepaalde complicaties - oppervlakterekonstruktie, zelfvergiftiging - kunnen structuurgevoeligheid maskeren of althans het beeld, dat voor de initieel aanwezige oppervlaktestructuur verwacht wordt, sterk modificeren.
6. Het onderzoek van activiteitsverschillen m.b.v. T.O.N.'s kan tot misvattingen leiden als de kinetiek van de reactie niet bekend is.

In het verleden<sup>31</sup> is in ons laboratorium een beperkt onderzoek gedaan aan de structuurgevoeligheid van hydrogenering van benzeen aan een reeks nikkel/silica-katalysatoren, waarvan de kristallietgrootten geacht worden in het onder 2. genoemde interessante gebied te liggen.

Deze reactie staat in de classificatie van Boudart als structuurongevoelig te boek. Echter blijkt uit het werk van de Leidse school aan alliages, dat de vereiste ensemble-grootte voor deze reactie groter is dan voor hydrogenering van de olefinische dubbele binding in cyclohexeen, zodat er blijkbaar toch een zekere structuurgevoeligheid moet zijn.

Door het eerdere Nijmeegse onderzoek werd inderdaad enige structuurgevoeligheid gesuggereerd, ofschoon deze bleef binnen de faktor drie, die in de Boudart-classificatie de grens is waar beneden de reactie structuurongevoelig genoemd wordt.

Het in dit proefschrift beschreven onderzoek bedoelt een uitbreiding te zijn van het genoemde eerdere onderzoek in Nijmegen en wel in twee richtingen :

1. Uitbreiding tot enkele andere reacties. Daarvoor werden gekozen de hydrogenering/hydrogenolyse van cyclopropan en de methanering van koolmonoxide.

De eerstgenoemde reactie heeft het voordeel dat hierin een selectiviteitsaspect optreedt. Selectiviteit is in onderzoek elders vaak gebleken een gevoelige index van structuurgevoeligheid te zijn. Tevens is bekend dat hydrogenering en hydrogenolyse verschillende eisen stellen aan de ensemblegrootte, zodat verwacht mag worden dat de selectiviteit inderdaad structuurgevoelig is.

De methaniseringsreactie is gekozen, omdat uit het werk met Cu/Ni-legeringen is gebleken dat deze gevoelig is voor de verandering in grootte van Ni-ensembles, en daarom waarschijnlijk ook voor verandering in kristallietgrootte. Bovendien is deze reactie, door het energievraagstuk in de wereldeconomie, recent zeer in de belangstelling gekomen, waardoor waargenomen effecten makkelijk met bevindingen van anderen in verband gebracht kunnen worden.

Gegeven het gestelde onder 6. zal tevens een aanzet gemaakt worden tot bestudering van de kinetiek van de beschouwde reacties.

- ii. De reeks Ni/SiO<sub>2</sub>-katalysatoren, gebruikt in het vroegere onderzoek, vormt een goede basis voor dit onderzoek, gegeven het gestelde onder 2.. Deze katalysatoren zullen dan echter nauwkeurig gekarakteriseerd moeten worden. Beperkingen met betrekking tot de uitrusting van het Nijmeegse laboratorium stellen hier bepaalde grenzen. In het kader van katalysatorkarakterisering werd vooral aandacht besteed aan de volgende metingen:

- bepaling van het nikkelgehalte;
- karakterisering van de reductiegraad;
- zo zorgvuldig mogelijke waterstofadsorptiemetingen ter identificatie en kwantificering van de verschillende vormen van gechemisorbeerde waterstof en ter meting van het beschikbare nikkeloppervlak;
- bepaling van het B.E.T.-oppervlak;
- temperatuur-geprogrammeerde desorptie-metingen (TPD)



ter nadere karakterisering van het oppervlak. In bedrijfstelling en gebruik van deze voor het laboratorium nieuwe techniek vormt een belangrijk deel van het hier te beschrijven onderzoek.

Tevens zal, omdat waterstof eveneens een reaktant is van de onder i. genoemde reacties, een verband gezocht worden tussen de activiteit voor deze reacties en het waterstof-chemisorptiegedrag.

### Referenties

1. Boreskov, G.K.; geciteerd in Hoog, H.; - Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Congr. Catal., Amsterdam 1964, North Holland Publ. Cy, Amsterdam, p.8, (1965).
2. Anderson, J.R.; Baker, B.G.; - Chemisorption and Reaction on Metallic Films, Academic Press, 2, 15, (1971).
3. Wulff, G.; - Z. Krist., 34, 449, (1901).
4. Poltorak, O.M.; Boronin, V.S.; - Russ. J. Phys. Chem., 40, 1436, (1966).
5. Hardeveld, R. van; Hartog, F.; - Surf. Sc., 15, 189, (1969);  
- Adv. Catal., 22, 75, (1972).
6. Hardeveld, R. van; Montfoort, A. van; - Surf. Sc., 4, 396, (1966).
7. Boudart, M.; - Proc. 6<sup>th</sup> Int. Congr. Catal., London 1976, The Chemical Society, London, p.2, (1977).
8. Lapujoulade, J.; Neil, K.S.; - J. Chim. Phys., 70, (5), 798, (1973).
9. Christmann, K.; Schober, O.; Ertl, G.; Neumann, M.; - J. Chim. Phys., 60, (11), 4531, (1974).
10. Ertl, G.; Küppers, D.; - Ber. Bunsenges, 75, 1017, (1971).
11. Müller, E.W.; - Z. Phys., 106, 541, (1937); Zie ook referentie 31.
12. Meerten, R.Z.C. van; - Diss. Nijmegen (1975).
13. Somorjai, G.A.; - Adv. Catal., 26, 1, (1977).
14. Somorjai, G.A.; - in "The Chemical Physics of Solid Surfaces", Ed. King, D.A.; Woodruff, D.P.; Elsevier, Amsterdam (1981), to be published.
15. Dalmai, G.; Massardier, J.; - Proc. 6<sup>th</sup> Int. Congr. Catal., London 1976, The Chemical Society, London, p.90, (1977).

16. Schouten, F.C.; Gijzen, O.L.J.; Bootsma, G.A.; - *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 88, 541, (1979).
17. Erley, W.; Wagner, H.; - *Surf. Sc.*, 74, 333, (1978).
18. Taylor, H.S.; - *Proc. Roy. Soc.*, A108, 105, (1925).
19. Crocker, A.J.; Robertson, A.J.B.; - *Trans. Farad. Soc.*, 54, 931, (1958).
20. Rienacker, G.; Volter, J.; - *Z. Anorg. Chem.*, 302, 292, 299, (1960).
21. Coenen, J.W.E.; Schats, W.M.T.M.; Meerten, R.Z.C. van; - *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 88, 435, (1979).
22. Maxted, E.B.; - *Adv. Catal.*, 3, 129, (1951).
23. Mars, P.; Zwietering, P.; - *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, 16, 1307, (1961).
24. Roginskii, S.Z.; - *J. Phys. Chem. (U.S.S.R.)*, 22, 655, (1948).
25. Boudart, M.; Aldag, A.; Benson, J.E.; Dougherty, N.A.; Harkins, C.G.; - *J. Catal.*, 6, 92, (1966).
26. Manogue, W.H.; Katzer, J.R.; - *J. Catal.*, 32, 166, (1974).
27. Balandin, A.A.; - *Z. Physik, Chem.*, B2, 289, (1929).
28. Kobozov, N.I.; - *Acta Physicochim. U.S.S.R.*, 9, 805, (1938), voor een overzicht.
29. Jongste, H.C. de; Ponc, V.; - *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 88, 453, (1979).
30. Anderson, J.R.; - *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, p.125, (1975).
31. Holscher, A.A.; Sachtler, W.M.H.; - *Disc. Farad. Soc.*, 41, 29, (1966).
32. Coenen, J.W.E.; Linsen, B.G.; - "Silica supported catalysts" in *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Academic Press, p.499, (1970).
33. Bowman, R.; Sachtler, W.M.H.; - *J. Catal.*, 19, 127, (1970).
34. Thomson, S.J.; Webb, G.; - *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p.526, (1976).
35. Gardner, N.C.; Hansen, R.S.; - *J. Phys. Chem.*, 74, 3298, (1970).
36. Coenen, J.W.E.; Meerten, R.Z.C.; Rijn, H.T.; - *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Congr. Catal.*, Palm Beach 1972, 1, 671, (1973).

### De in het onderzoek gebruikte Ni/SiO<sub>2</sub>-katalysatoren

#### 2.1 Inleiding

Zoals in hoofdstuk 1 reeds is uiteengezet zetelt de katalytische activiteit van metalen in het oppervlak. Om een hoge activiteit per eenheid metaal te verkrijgen moet dus een groot specifiek oppervlak aanwezig zijn. Dit kan verkregen worden door een metaal uiterst fijn te verdelen. Hierbij treden twee problemen op.

- Het bereiken van die hoog disperse toestand.
- Het instand houden daarvan bij gebruik van de katalysator.

De meest gebruikte methode om deze problemen op te lossen is het hechten van fijnverdeeld metaal aan een als regel niet katalytisch actieve drager. Het direct aanbrengen van metaal op een drager is in de regel niet mogelijk. Daarom is het gebruikelijk een verbinding van het metaal aan te brengen, die vervolgens in één aktiveringsstap wordt gereduceerd tot het metaal in fijnverdeelde toestand, gehecht aan de drager.

In de literatuur wordt een grote diversiteit van bereidingsmethoden vermeld.<sup>1</sup> Hierin zijn de volgende hoofdmethoden te onderscheiden :

- Impregnatie van de drager met een metaalzoutoplossing. Deze methode is vooral geschikt voor katalysatoren met een lage metaalbelading.
- Precipitatie van een metaalverbinding uit een zoutoplossing in aanwezigheid van een gesuspendeerde drager. Met deze methode kan iedere gewenste metaalbelading bereikt worden.

Aangezien een reeks van katalysatoren met opklimmende gehalten werd vereist, teneinde grote verschillen in dispersie te bereiken, werd voor de precipitatieweg gekozen.

Ook binnen het gebied van de precipitatie-methoden bestaat nog grote diversiteit. Voor nikkel wordt als regel een alkalisch precipiterend agens gebruikt, waardoor precipitatie als nikkelhydroxide of basisch nikkelzout optreedt. Bij een als regel ladingsgewijs uitgevoerde precipitatie treden een aantal moeilijkheden op, die het bereiken van een goed resultaat in de weg kunnen staan. Gaat men uit van een oplossing van een nikkelzout, bijv. nitraat, waarin gesuspendeerd een geschikte drager, zoals silica, dan zal deze oplossing zuur reageren. Bij geleidelijke toevoeging van het alkalische agens zal de pH geleidelijk oplopen van zuur naar alkalisch. Ook in andere opzichten verandert het karakter van het medium voortdurend: de concentratie aan nikkel-ionen neemt voortdurend af, die van overige ionen neemt toe. Het resultaat is zodoende dat iedere opvolgende hoeveelheid nikkel onder andere condities geprecipiteerd wordt. Daarbij komt dat het technisch en economisch niet aantrekkelijk is in zeer verdunde oplossingen te werken. Met meer geconcentreerde oplossingen werkend zal dan, vooral bij grootschalige productie, ter plaatse waar het precipiterend agens in de reactor geïntroduceerd wordt gemakkelijk een grote lokale overmaat ontstaan. Het gevolg kan zijn dat een deel van het nikkel precipiteert zonder enige relatie met de drager, waardoor deze met betrekking tot dat nikkel ook niet zijn functie kan vervullen bij het bereiken en stabiliseren van een goede nikkeldispersie.

Om het hoofd te bieden aan deze moeilijkheden zijn vele oplossingen bedacht die vastgelegd zijn in duizenden octrooien. Wij zullen op deze omvangrijke literatuur niet ingaan, doch ons beperken tot een bepreking van achtergronden en uitvoering van de door ons gevolgde methode.

## 2.2 Het systeem nikkel / silica

Nikkel is een van de meest gebruikte katalytisch actieve metalen, terwijl silica in allerlei vormen een zeer veel gebruikt dragermateriaal is voor metaalkatalysatoren. Dit heeft tot gevolg dat over de combinatie nikkel en silica zeer veel literatuur bestaat. Een overzicht is te vinden in ref. 2 en 3.

Ofschoon aanvankelijk werd uitgegaan van de gedachte dat silica een zeer inert materiaal is, dat in nikkel/silica-katalysatoren enkel als inerte drager voor de nikkelverbindingen fungeerde is nu al lang bekend dat nikkelverbindingen en silica speciaal in waterig medium sterke interactie vertonen. Op grond van de soms slechte reduceerbaarheid is in 1946 door de Lange en Visser<sup>4</sup> geopperd dat nikkelsilicaat gevormd zou worden. Het bestaan hiervan is later m.b.v. röntgendiffractie en differentiële thermische analyse aangetoond<sup>5</sup>. Argumenten voor een sterke interactie tussen nikkel en de silica-drager zijn :

- De al eerder genoemde slechte reduceerbaarheid, die kan optreden. Basisch nikkelcarbonaat, nikkelhydroxide en nikkeloxyde reduceren in tegenstelling tot nikkelsilicaat gemakkelijk en volledig bij 300°C.
- Wordt na de reductie het nikkel langs niet-natte weg, n.l. als carbonyl verwijderd dan blijkt de structuur van het silica sterk gewijzigd (kieselgoer van 20 m<sup>2</sup>/gr blijkt na verwijdering van het nikkel uit de katalysator uit honderden m<sup>2</sup>/gr te bestaan<sup>2,6</sup>).
- Nikkelhydroxide is corrosief voor silica. Wordt een suspensie van nikkelhydroxide in water verhit in een Carius-buis, dan wordt nikkelhydrosilicaat gevormd onder aantasting van het glas dat als silica-bron fungeert<sup>7,8</sup>.

Eén reden van de sterke interactie is ongetwijfeld de sterke structurele relatie tussen nikkelhydroxide en nikkel-antigoriet<sup>9</sup>. Zowel de rangschikking als de onderlinge afstand tussen twee nikkel-atomen zijn hetzelfde. Een mogelijke oorzaak voor het tot stand komen van de silica aantasting en de nikkelsilicaatvorming kan liggen in het feit dat silica in waterig medium - en zeker

bij hoge pH - een zekere oplosbaarheid heeft. De reaktiviteit van een silica-oppervlak is hierbij geringer, indien het silica hoog verhit is voor gebruik. Bij de later te bespreken homogene precipitatie van de in dit onderzoek gebruikte katalysatoren wordt echter gewerkt met een hoog verhit silica (vlamhydrolyse, (aerosil)) en een relatief lage pH. Het is daarom verrassend te noemen dat alle tekenen erop wijzen dat ondanks deze milde condities toch nikkelsilicaatvorming optreedt. Een reden hiertoe kan zijn dat de in dit onderzoek gebruikte katalysatoren een hoog silica-oppervlak en een laag nikkelgehalte bezitten. Wij mogen dan ook wel aannemen dat bij een natte bereiding van ongereduceerde nikkel/silica-katalysatoren altijd nikkelsilicaat wordt gevormd.

De sterke interactie tussen nikkelverbindingen en  $\text{SiO}_2$  is in verschillende opzichten van belang :

- Een sterke nikkel/silica-interactie maakt de methode van de homogene precipitatie mogelijk voor de bereiding van deze katalysatoren.
- Het is aannemelijk dat deze interacties leidt tot een verhoogde sinterbestendigheid.

Silicaatvorming leidt onvermijdelijk tot moeilijker reductie, wat technisch vervelend is en kostenverhogend werkt. Blijft een deel van het nikkel ongereduceerd dan draagt dat in ieder geval niet bij tot de katalytische activiteit.

Toch is het waarschijnlijk dat de positieve effecten overheersen zodat dank zij de silicaatvorming katalysatoren met een groter actief nikkel-oppervlak ontstaan.

### 2.3 De structuur van de gereduceerde katalysator

Er is zeer veel eerder onderzoek aan  $\text{Ni/SiO}_2$ -katalysatoren gedaan, ofschoon voor het merendeel niet aan homogeen geprecipiteerde katalysatoren, zodat er enige onzekerheid is in hoeverre

het beeld daarop overdraagbaar is. De voornaamste conclusies waren:

- nikkelhydroxyde past perfect epitactisch op nikkelantigoriet. Dit laatste is dus een perfecte lijmlaag tussen silica en nikkelhydroxide: aan de ene kant bestaat het uit silica, aan de andere kant is de structuur identiek aan die van het hydroxide dat daarop dus normaal voort kan groeien.
- bij de reductie, althans van nikkelrijke katalysatoren, ofwel van katalysatoren met een dikke hydroxide-laag, gaat dehydratatie van het hydroxide tot oxide aan de reductie vooraf. Bij de dehydratatie treedt een vrij aanzienlijke krimp op. De daardoor ontstane krimpspanning kan waarschijnlijk niet over aanzienlijke afstanden blijven bestaan; de laag breekt op in kleinere eilandjes van oxide<sup>10</sup>. In het uitgangshydroxide zijn de nikkelatomen gerangschikt in vlakken met hexagonale symmetrie, evenals in het antigoriet (silicaat). Ook in het oxide bestaat zo'n vlak en het is aannemelijk dat dit vlak, het (111)-vlak van de oxide-structuur, evenwijdig blijft aan het nikkelvlak van het antigoriet. Met andere woorden, de nikkeloxide-kristallieten hebben een parallelle voorkeursoriëntatie. Bij de daaropvolgende reductie tot metaal wordt de resterende zuurstof afgevoerd. Ook in het dan ontstane f.c.c. nikkelmetaalrooster hebben de (111)-vlakken dezelfde hexagonale rangschikking van de nikkelatomen. Weer is het waarschijnlijk dat deze (111)-vlakken parallel blijven aan de nikkelvlakken van het antigoriet van de lijmlaag. Met electronen-diffractie is indicatie verkregen dat ook de nikkelkristallieten de daardoor opgelegde voorkeursoriëntatie behouden<sup>11</sup>.

Door de misfit, veroorzaakt door de krimp van het hydroxide, is er spanning in het metaal. Bij kleine kristallieten (ca. 3 nm) is de roosterkonstante dan ook meetbaar vergroot<sup>1,9,12</sup>.

- Voor de katalysatoren, waarop het oudere onderzoek betrekking heeft, is het aannemelijk gemaakt dat de gereduceerde katalysator geen oxide bevat. Het onderzoek is gedaan - (röntgenografisch) - aan gepassiveerde katalysatoren<sup>6</sup>. Daarin is wel wat nikkeloxide aanwezig, echter in een hoeveelheid die evenredig is aan het nikkeloppervlak van de gereduceerde katalysator voor passiveren, m.a.w. het oxide is als een dun huidje aanwezig op

de buitenkant van de nikkelkristallieten. Het is corrosieve chemisorptie van zuurstof bij de passivering.

Coenen<sup>2,9</sup> heeft op grond van zijn onderzoeken aangenomen, dat de nikkelkristallieten de vorm zouden bezitten van halve bollen. Hij heeft daarbij de te verwachten facettering van het boloppervlak verwaarloosd in berekeningen. De argumenten, die voor dit model spreken luiden als volgt :

- Bij het aannemen van het halve-bollen-model wordt een minimale oppervlakte-energie van het nikkel gecombineerd met een maximale hechtenergie aan de drager. Bij niet geheel volledige reductie wordt aangenomen dat een monolaag nikkelantigoriët als een "lijmlaag" tussen het nikkelkristalliet en de silicadrager fungeert.
- Voor 22 katalysatoren werd met dit model een goede overeenkomst gevonden tussen de kristallietgrootte, berekend uit röntgenlijnverbreding en waterstofchemisorptie.
- Voor twee katalysatoren is gevonden dat bij verwijdering van het nikkelmetaal met CO uit de gereduceerde katalysator het BET-oppervlak daalt met de helft van het nikkeloppervlak. Eén van deze katalysatoren was de ook in dit onderzoek gebruikte katalysator met codenaam NZ 54. Deze katalysator had het hoogste nikkelgehalte van de in dit onderzoek gebruikte reeks van katalysatoren.

Onderzoek aan gereduceerde nikkel/silica-katalysatoren heeft aangetoond dat na de reductie niet alle kristallieten even groot zijn. Er is sprake van een kristallietgrootteverdeling<sup>13</sup> (zie ook fig. 6.16 in hoofdstuk 6 in dit proefschrift).

Voor het onderhavige onderzoek is de cruciale vraag, wat van deze conclusies toepasselijk is op homogeen geprecipiteerde katalysatoren, zeker als deze een laag nikkelgehalte bezitten. Op grond van de volgende argumenten is het aannemelijk te maken dat deze katalysatoren in ongereduceerde toestand bestaan uit een monolaag nikkelantigoriët op silica :

- De in dit onderzoek gebruikte katalysatoren hebben een nikkelgehalte, dat varieert van 0,67 tot 51 %. Alleen



voor de katalysatoren met de hoogste nikkelpercentages (codenaam NZ 54 en NZ 29) was röntgenografisch een driedimensionale nikkeloxide-structuur aantoonbaar wanneer de katalysatoren in ongereduceerde toestand tot  $450^{\circ}\text{C}$  verhit werden<sup>4</sup>. Tijdens dit verhitten zal uiteraard geadsorbeerd water zijn afgevoerd. Daarnaast zal het nikkelhydroxide zijn omgezet in nikkeloxide onder afstoting van water. Bij de katalysatoren met laag nikkelgehalte verandert het röntgendiagram hoegenaamd niet. Dit is begrijpelijk, daar de nikkelatomen, die het grootste verstrooiende vermogen hebben, op hun plaats zullen blijven als we aannemen dat de ongereduceerde katalysator bestaat uit een monolaag nikkelantigoriet op silica.

- Met berekeningen is aan te tonen, dat als het nikkelgehalte groter is dan 17 % bij de in dit onderzoek gebruikte katalysatoren, alle silica met nikkelhydroxide, c.q. -silicaat bedekt kan zijn. Het aangroeien van het nikkelhydroxide tot meerdere lagen zal dus bij een hoger nikkelgehalte zeker optreden. Voor lagere gehalten is het nikkel mogelijk als een monolaag antigoriet op het silica aanwezig. Wij zouden ons kunnen voorstellen dat de reductie van deze nikkel-antigorietlaag als volgt verloopt. Zodra een nikkelion in het antigoriet tot nulwaardig gereduceerd is - en dat gebeurt zoals in hoofdstuk 3 blijkt met meer dan 50 % van de nikkelionen - dan is het misschien niet meer als chemisch gebonden, doch als fysisch geadsorbeerd aan te merken. Dit zou kunnen betekenen dat de atomen zodra ze nulwaardig zijn, mobiel worden bij de hoge reductie-temperatuur, die wordt toegepast ( $450^{\circ}\text{C}$ ). Ze kunnen bewegen naar plaatsen waar nog ongereduceerd antigoriet aanwezig is. Hier treffen ze nikkel aan in een voor hen sympathieke configuratie, de hexagonale rangschikking. Hiermee is dan de nucleatie van nikkelkristallieten geïnitieerd. Op deze wijze is het heel goed mogelijk dat we bij nikkel/silica-katalysatoren met een nikkelpercentage lager dan 17 % toch met nikkelkristallieten te maken hebben en niet met een monolaag nikkel.

Een andere kwestie is of ook bij deze katalysatoren het halve-bollen-model nog een redelijke beschrijving van de nikkel-kristallieten is. Dalmay<sup>15</sup> heeft aangetoond dat bij reductie van zuiver nikkelantigriet (volledige reductie bij 700°C) nikkelkristallieten ontstaan, waarvan de vorm met de elektronenmicroscop goed zichtbaar is. Ze blijken afgeplat van vorm als druppels water op een vette glasplaat. In dat onderzoek is ook aangetoond dat ook die kristallieten nog de (111)-voorkeurs-oriëntatie vertonen. Het belangrijke verschil met onze situatie is de 100 % reductiegraad. Het volledig gereduceerde nikkel bevochtigt kennelijk het silica-oppervlak niet meer en gedraagt zich als een kwikdruppel. Bij ons is er de "lijm laag" nog en hebben we een andere randhoek, waarmee het model van de halve bol misschien meer benaderd wordt.

Eerder werd genoemd, dat voor 22 Ni/SiO<sub>2</sub>-katalysatoren, weliswaar niet bereid door homogene precipitatie, goede overeenstemming werd gevonden tussen kristalliet-grootten bepaald uit röntgenlijnverbreiding en berekend uit nikkeloppervlakken bepaald uit waterstofadsorptie. De kristallietgrootte  $\delta$  was in die vergelijking gedefinieerd als  $\sqrt[3]{V}$ , waarin  $V$  het kristallietvolume is. De omrekening van het nikkeloppervlak  $S_{Ni}$  naar  $\delta$  werd daarbij gedaan op basis van het halve-bol-model. Dan blijkt de relatie te gelden  $\delta = 431/S_{Ni}$  nm, indien het oppervlak is uitgedrukt in m/gNi (zie hoofdstuk 3).

Deze vergelijking is voor de reeks in dit onderzoek betrokken katalysatoren niet mogelijk, omdat de meeste katalysatoren een zo hoge nikkeldispersie hebben dat geen bruikbare röntgendiagrammen verkregen worden. In het in dit proefschrift beschreven onderzoek hebben wij niettemin de kristallietgrootte  $\delta$ , arbitrair gedefinieerd als  $\delta = 431/S_{Ni}$ , gehanteerd als de belangrijkste parameter om de verdelingsfijnheid van het nikkelmetaal in de katalysatoren te karakteriseren.  $\delta$  wordt in de tekst aangeduid als de "effectieve kristallietgrootte" (zie hierover verder hoofdstuk 3).

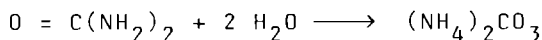
## 2.4 Achtergrondgedachten bij precipitatie en de grondslag van de homogene precipitatie

Bij het ontstaan van een vastestofdeeltje hebben we te maken met een kiemvormingsproces. Laten we bijv. een oplossing of een smelt afkoelen tot de temperatuur waar de verzadigingsgrens bereikt is, dan gebeurt er in het algemeen niets: we krijgen te maken met onderkoeling. We moeten afkoelen tot voorbij de verzadigingstemperatuur en het gebied van de oververzadiging betreden voordat er eindelijk kristallen ontstaan. Zijn er kristalkiemen dan draagt de bestaande oververzadiging bij tot een snelle kristallisatie. Hierbij komt uiteraard warmte vrij, waardoor de temperatuur opnieuw stijgt naar het stolpunt, waarbij dan de verdere kristallisatie plaats vindt. Dit alles betreft homogene nucleatie, waarbij de kristalliserende stof zelf voor de kiemen moet zorgen.

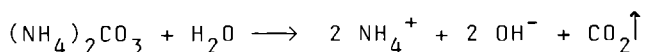
Dikwijls treedt zogenaamde heterogene nucleatie op. Hierbij treden deeltjes of oppervlakken van een vreemde stof als kiemvormers op. Als gevolg van stofdeeltjes in een oplossing, die van een zodanige aard zijn dat daarop kiemvorming kan plaats vinden, is onderkoeling soms nauwelijks merkbaar. Dit impliceert al, dat de aard van de stof hierbij een rol speelt. Heterogene prenucleatie kan gezien worden als adsorptie. Adsorptie veronderstelt een zekere affiniteit tussen het nucleërende oppervlak en de precipiterende stof. Bij een "klassieke" katalysator-precipitatie, waarbij een precipiterend agens wordt toegevoegd is een soms zeer aanzienlijke locale overmaat aan precipiterend agens moeilijk te vermijden.

Wij komen nu tot het principe van de homogene precipitatie. Deze precipitatie-techniek is oorspronkelijk bedacht om juist heel grote kristallen te verkrijgen. Indien wij werken met grote zorgvuldigheid door stofvrije oplosmiddelen te gebruiken, dan zijn er heel weinig kristallisatiekiemen aanwezig. Als wij dan bovendien zorgen dat wij de mate van verzadiging aan de te precipiteren stof uiterst geleidelijk laten stijgen, zodat het risico van homogene kiemvorming vermeden wordt, dan zullen alleen de weinige kiemen die er zijn de kristalkernen vormen en die zullen heel geleidelijk groeien, waardoor een gering aantal grote

kristallen ontstaan. Bij kristallisatie uit de smelt en uit oplossing zonder chemische reactie wordt dit bereikt door zeer langzame temperatuurdaling. Bij een chemische precipitatie wordt dit bereikt door het precipiterend agens in situ zeer geleidelijk te laten ontstaan. Bij de door ons toegepaste homogene precipitatie is de reactie de onder invloed van temperatuurverhoging verlopende hydrolyse van ureum :



Als gevolg van deze zeer geleidelijk verlopende hydrolyse stijgt de pH zeer geleidelijk. De reactie :



kan verlopen als de hydroxylionen worden weggenomen door precipitatie van een onoplosbaar hydroxide en  $\text{CO}_2$  door verwarming wordt uitgedreven. Het was de verdienste van Geus deze principes het eerst toe te passen voor katalysator-precipitatie<sup>16</sup>. Hij kon aantonen dat bij homogene precipitatie van nikkel in aanwezigheid van silica de pH blijft beneden de pH die nodig is voor precipitatie van nikkel bij afwezigheid van silica. Hierdoor wordt de grote affiniteit van nikkel voor silica eens te meer gedemonstreerd. Het silica werkt hier dus als heterogeen nucleatieagens. Aangetoond kon worden dat op deze wijze het nikkel - zolang er voldoende silica-oppervlak is - als een monolaag op het silica wordt afgezet. Deze laag wordt als nikkelhydrosilicaat aange-merkt<sup>17</sup>.

Het betrokken hydrosilicaat - nikkelantigoriet - bestaat aan de onderzijde uit silica, terwijl de structuur aan de bovenzijde identiek is met die van nikkelhydroxide. Daardoor vormt het ideale kristallisatiekernen voor verdere afzetting van nikkelhydroxide in katalysatoren met hoger nikkelgehalte.

## 2.5 De bereiding van de in dit onderzoek gebruikte Ni/SiO<sub>2</sub>-katalysatoren

Voor het Nijmeegse onderzoek naar structuurgevoeligheid van katalytische aktiviteit bestond behoefte aan een reeks katalysatoren met kristallietgrootten in het gebied beneden 7 nm. In hoofdstuk 1 bespraken we dat daar de kans op het optreden van interessante effecten het grootst is. Voor de bereiding van zo'n reeks katalysatoren bestaan in principe twee mogelijkheden, die elders ook worden toegepast :

- uitgaan van één ongereduceerde katalysator en reductie bij een reeks temperaturen. Naarmate de reductie-temperatuur hoger is, ontstaan grotere kristallieten.
- Uitgaan van een reeks ongereduceerde katalysatoren met opklimende nikkelgehalten en gestandaardiseerde reductie.

In ons laboratorium werd voor de tweede methode gekozen, omdat aangenomen werd dat de voor alle katalysatoren gelijke warmtebehandeling zou resulteren in een betere onderlinge vergelijkbaarheid. Door keuze van de ingrediënt-hoeveelheden werd zo een reeks bereid met nikkelgehalten variërend van ca. 1 tot ca. 50 %.

Een deel van de reeks katalysatoren hebben de letters NZ in hun codenaam, de overige de letters GK. De beide series werden op verschillende tijdstippen, in verschillende hoeveelheden en niet op exact dezelfde wijze in de loop van het Nijmeegse onderzoek bereid. Bij de NZ-katalysatoren is de variatie van het nikkelgehalte het gevolg van een variatie in het percentage silica in de suspensie met water. Bij de GK-katalysatoren varieerde de hoeveelheid ureum en nikkelsilicaat die werd toegevoegd aan een suspensie van silica in water met een constante samenstelling. Hieronder volgt de gedetailleerde beschrijving van de bereiding van de katalysatoren.

Katalysatoren met NZ in hun codenaam :

Aan een suspensie van de gewenste hoeveelheid Aerosil 200 (ex Degussa) in gedemineraliseerd water werd toegevoegd 112,5 gram nikkelnitraat (p.a. ex Merck) en een oplossing van 300 gr. Ureum (p.a. ex Merck), waarna het totale volume op 3 liter werd gebracht. Deze suspensie werd gedurende

codenaam	H <sub>2</sub> O liter	Aerosil 200 kg	Ureum gram	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O gram
GK 0	50	1	89	33
GK 1	50	1	178	67
GK 3	50	1	430	160
GK 4	50	1	573	213

*tabel 2.1*

4 uur gekookt onder voortdurend roeren en vervolgens zo heet mogelijk afgefiltreerd. Het neerslag werd in gedemine-  
raliseerd water opnieuw opgekookt en afgefiltreerd en ver-  
volgens op 120°C gedroogd en gemalen.

Katalysatoren met GK in hun codenaam :

1 kg. Aerosil 200 (ex Degussa) werd door roeren gedisper-  
geerd in 50 liter gedemineeraliseerd water. Vervolgens werd  
een oplossing van de gewenste hoeveelheid nikkelnitraat en  
ureum toegevoegd en in 2 uur opgewarmd tot 100°C. De samen-  
stelling van deze oplossingen staat voor de verschillende  
katalysatoren weergegeven in tabel (2.1). Deze suspensie  
werd gedurende 4 uur gekookt, waarna de verdere opwerking  
op dezelfde wijze geschiedde als bij de katalysatoren met  
NZ in hun codenaam.

De resulterende nikkelgehalten van de katalysatoren staan aange-  
geven in tabel (3.2) van hoofdstuk 3.

De NZ-serie werd reeds in 1970 bereid door H.Th. Rijnten.

De GK-serie werd ongeveer vier jaar later bereid door

J.H. Kaspersma.

## 2.6 Reduktie van de katalysatoren

De uiteindelijke aktieve toestand van de katalysatoren wordt verkregen door het resultaat van de precipitatie, een lichtgroen poeder, te reduceren met waterstof. De reductie is een zeer gecompliceerd proces<sup>9</sup>. Over het mogelijke verloop daarvan is reeds gesproken in paragraaf 2.3.

Gegeven dat aan elk van de katalysatoren van de reeks een vrij groot aantal grootheden bepaald moet worden, waarbij de toestand van de katalysator voor elk van de verschillende bepalingen dezelfde zou moeten zijn, staan in principe twee wegen open :

1. Eenmalige reductie van een voldoende grote hoeveelheid katalysator voor alle uit te voeren metingen, die dan verricht worden aan monsters van de gereduceerde katalysator.
2. Separate reductie van een geschikte hoeveelheid katalysator voor elke uit te voeren meting.

Methode 1 lijkt in principe aantrekkelijk, is echter in de praktijk nagenoeg onuitvoerbaar. De gereduceerde katalysator is uiterst gevoelig voor sporen zuurstof en water. Het meetprogramma strekt zich uit over jaren en reeds de opslag zonder gevaar voor kontaminatie is moeilijk. De frequente bemonstering voor het uitvoeren van bepalingen met absolute uitsluiting van contact met de atmosfeer zou uiterst moeilijk te realiseren zijn.

Daarom is noodgedwongen voor methode 2 gekozen, ofschoon daarbij het gevaar bestaat dat de cijfers die successievelijk bepaald worden, om een beeld van structuur en gedrag van de katalysator op te bouwen, in feite betrekking hebben op min of meer verschillende toestanden van de katalysator. Waarschijnlijk is dit de voornaamste oorzaak voor spreiding in de resultaten, waarnaast andere spreidingsoorzaken van meettechnische aard van ondergeschikt belang worden. Wij komen op deze problematiek in de volgende hoofdstukken terug.

De details van de gevolgde reductie-procedure zullen besproken worden in hoofdstuk 3, paragraaf 3.2.

## Referenties

1. Ciapetta, F.G.; Plank, C.J.; - "Catalyst preparation" in: *Catalysis* 1, 245 (1954), P.H. Emmett, Ed. Reinhold, New York.
2. Coenen, J.W.E.; Linsen B.G.; - "Structure and activity of silica-supported nickel catalysts" in: *Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts*, Acad.Press (1970), B.G. Linsen, Ed. p. 472.
3. Schuit, G.C.A.; Reijen, L.L. van; - *Adv. Catalysis*, 242 (1958).
4. Lange, J.J. de; Visser, G.H.; - *Ingenieur* 58, 24, (1946).
5. Eyck van Voorthuizen, J.J.B. van; Franzen, P.; - *Rec. Trav. Chim.*, 70, 793, (1951).
6. Linsen, B.G.; - *Diss. Delft*, (1964).
7. Feitknecht, W.; Berger, A.; - *Helv. Chim. Acta*, 25, 1543, (1942).
8. Longuet, J.; - *Compt.rend.*, 225, 869, (1947).
9. Coenen, J.W.E.; - *Diss. Delft*, (1958).
10. Coenen, J.W.E.; - "Reduction of silica-supported nickel catalysts", 3rd Int. Congr.: Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts 1978, Elsevier, (1979), p. 89.
11. Dalmai, G.; Leclercq, C.; Massardier, J.; Maubert de Muguet, A.; - *J.chim.phys.*, 73, 176, (1976).
12. Simoens, A.J.; - *Diss. Namen*, (1980).
13. Richardson, J.T.; Dubus, R.J.; Crump, J.G.; Desai, P.; Osterwalder, U.; Cale, T.S.; - als ref. 10, p. 131.
14. Coenen, J.W.E.; - ongepubliceerd onderzoek.
15. Martin, G.A.; Renouprez, A.; Dalmai, G.; Imelik, B.; - *J.chim.phys.*, *physicochim.,bol.*, 67, 1149, (1970).
16. Geus, J.W.; - *Ned. Octr. Aanvraag* 6.705.259, (1967) en *Ned. Octr. Aanvraag* 6.813.236, (1968).
17. Dillen, A.J. van; Geus, J.W.; Hermans, L.A.M.; Meyden, J. van der; - *Proc. 6th Int. Congr. Catalysis*, Londen, 1976, The Royal Soc. Londen 2, 677, (1977).



### Karakterisering van de nikkel/silica-katalysatoren

#### 3.1 Inleiding

Doel van het in dit hoofdstuk beschreven onderzoek is te komen tot een beschrijving van de structuur van de reeks  $\text{Ni/SiO}_2$ -katalysatoren, zowel met betrekking tot het nikkel - graad van reductie, bindingstoestand, kristallietgrootte van het metaal - als tot de silica-drager, alsook de interactie tussen nikkel en drager. In de interpretatie van de gegevens zal het in hoofdstuk 2 geschetste beeld van  $\text{Ni/SiO}_2$ -katalysatoren zoals dit uit de literatuur bekend is voor op andere wijze bereide katalysatoren sterk richtinggevend zijn.

Om de katalysatoren te karakteriseren werden de volgende grootheden gemeten :

- nikkelgehalte: het gewichtspercentage nikkel per gram ongereduceerde katalysator.
- reductiegraad (RG): de hoeveelheid nikkel ( $\text{Ni}^0$ ) na reductie, als percentage van de totale hoeveelheid nikkel ( $\text{Ni}^0 + \text{Ni}^{2+}$ ).
- totaal oppervlak ( $S_{\text{BET}}$ ): het totale oppervlak van nikkelmetaal, silica en eventuele nikkelverbindingen, uitgedrukt per gram ongereduceerde katalysator. Dit oppervlak wordt berekend uit stikstof-adsorptie-isothermen, die gemeten werden bij  $80^\circ\text{K}$ , aan de in het adsorptievaatje gereduceerde katalysator. De hoeveelheid stikstof, die vereist is voor een monolaag-bedekking van het oppervlak, wordt uit de isotherm afgeleid door middel van de Brunauer-Emmett-Teller-vergelijking (BET). Daaruit kan men het katalysatoroppervlak berekenen door aan te nemen dat bij de temperatuur van vloeibare stikstof een geadsorbeerd molecuule een oppervlak inneemt

van  $0,1627 \text{ nm}^2$ .

- nikkeloppervlak ( $S_{\text{kat}}$ ): het  $\text{Ni}^0$ -oppervlak in de gereduceerde katalysator wordt berekend uit waterstofadsorptiemetingen.

In navolging van Coenen<sup>1</sup> wordt voor het oppervlak van het nikkelatoom een waarde van  $0,0633 \text{ nm}^2$  aangenomen. Hij kwam tot deze waarde door een gewogen gemiddelde te nemen van de waarden, die gelden voor het (111)-vlak ( $0,0538 \text{ nm}^2$ ), het (100)-vlak ( $0,0621 \text{ nm}^2$ ) en het (110)-vlak ( $0,0879 \text{ nm}^2$ ) van een nikkelkristalliet, waarvan de vorm die van een halve bol benadert en dat 333 nikkelatomen in het oppervlak heeft (totaal 1170 atomen). Voor nikkel/silica-katalysatoren met een hoge dispersie kan de bijdrage van minder dichtgepakte vlakken (bijv. het (110)-vlak) relatief groter zijn, wat resulteert in een groter gemiddeld oppervlak per oppervlakte-nikkelatoom. Gebruikt men in dit laatste geval toch de gekozen waarde van  $0,06333 \text{ nm}^2$ , dan zullen zowel de berekende gemiddelde kristallietgrootte als de katalytische aktiviteit per oppervlakte-eenheid enigszins overschat worden.

Basis voor de nikkeloppervlaktemeting is de monolaagcapaciteit  $V_m$  voor waterstof van de katalysator. In navolging van Coenen<sup>1</sup> is in dit onderzoek aangenomen dat volledige bezetting van de monolaag bereikt wordt bij  $20^\circ\text{C}$  en 1 Bar waterstofdruk na een equilibratietijd van 16 uur. Deze lange adsorptietijd wordt toegepast omdat een deel van de waterstof zeer langzaam adsorbeert. Aangenomen wordt dat deze trage adsorptie veroorzaakt wordt door contaminatie van nikkeloppervlak met sporen zuurstof, die ontstaat tijdens het afpompen van de katalysator na de reductie bij  $400^\circ\text{C}$ , als gevolg van een reactie tussen het gereduceerde nikkel en water, dat van het silica-oppervlak naar het nikkeloppervlak migreert. Dit oppervlakte-oxide moet tot het oorspronkelijke  $\text{Ni}^0$ -oppervlak gerekend worden omdat bij aktiviteitsmeting niet wordt afgepompt na de reductie.

Met behulp van de gemeten grootheden kan nu de kristallietgrootte  $\delta$  van het nikkelmetaal berekend worden. Aangenomen wordt<sup>1</sup> dat de metaaldeeltjes bij de hoge reductietemperatuur een minimale energie bereiken door combinatie van een zo groot mogelijk kontakt-

vlak tussen nikkel en silica en een zo klein mogelijk nikkeloppervlak, hetgeen resulteert in een vorm die een halve bol benadert. Voor de berekening wordt de halve bol als "glad" aangenomen.

De berekening verloopt als volgt :

Het nikkeloppervlak per gram katalysator  $S_{kat}$  is gelijk aan :

$$S_{kat} = 3,41 V_m m^2/g \text{ kat} \quad (3.1)$$

waarin  $V_m$  in ml STP.

Het nikkeloppervlak per gram nikkelmetaal is gelijk aan :

$$S_{Ni^0} = S_{kat} \times \frac{100}{RG} \times \frac{100}{\%Ni} m^2/g \text{ Ni}^0 = \frac{34100 V_m}{RG \times \%Ni} \quad (3.2)$$

met RG = reductiegraad in %.

Stellen wij de bolstraal van de kristallieten gelijk R, dan geldt voor het specifieke metaaloppervlak :

$$S_{Ni^0} = \frac{2\pi R^2}{\frac{2}{3}\pi R^3 \cdot 8,91} m^2/g \text{ Ni}^0 \quad (3.3)$$

Als maat voor de kristallietgrootte is arbitrair gedefinieerd de derde-machts-wortel uit het volume, dus voor halve bollen :

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{2}{3}\pi R^3} \quad (3.4)$$

Rekening houdend met de dimensies van de gehanteerde grootheden wordt de uitdrukking verkregen :

$$\delta = \frac{431}{S_{Ni^0}} \text{ nm} \quad (3.5)$$

indien  $S_{Ni^0}$  is uitgedrukt in  $m^2/g \text{ Ni}^0$ .

In katalysatoren op drager zal altijd een distributie van kristallietgrootten optreden en dat geldt ook voor de katalysatoren in dit onderzoek (zie bijv. figuur (6.17), zodat de berekende grootheid een (oppervlakte)-gemiddelde waarde is.

De grootheid  $\delta$  moet dan ook opgevat worden als een gemiddelde

waarde, die aangeeft hoe groot de diameter van de kristallieten zou zijn als zij allen even groot waren. Om deze aanname niet te vergeten, zullen we in het vervolg spreken over  $\delta_{\text{eff}}$ . Zoals in hoofdstuk 2 vermeld, wordt met het besproken model een goede overeenstemming tussen kristallietgrootten bepaald uit waterstofadsorptie en uit röntgenlijnverbreding gevonden bij een  $\delta_{\text{eff}}$  groter dan 3 nm. Zoals we in dit hoofdstuk zullen zien, hebben bijna alle katalysatoren, die in dit onderzoek gebruikt worden een veel kleinere waarde voor  $\delta_{\text{eff}}$ , zodat de juistheid van dit model bij deze kleine kristallieten mogelijk aan waarde verliest. Zo zal de benadering van een glad boloppervlak minder goed zijn. Bovendien kan ook de relatief grotere invloed van de siliciummonolaag een rol spelen. Niettemin zullen we de arbitrair gedefinieerde effectieve kristallietgrootte als parameter handhaven.

Een andere veel gebruikte parameter voor de verdelingsfijnheid van het nikkelmetaal is de dispersie D, gedefinieerd als :

$$D = \frac{\text{aantal Ni}^0\text{-atomen in het oppervlak}}{\text{totaal aantal Ni}^0\text{-atomen}}$$

Met de eerder gemaakte aanname dat bij waterstofadsorptie (20°C, 1 Bar, 16 uur) 1 H-atoom adsorbeert per oppervlakte-Ni<sup>0</sup>-atoom kan de dispersie direkt worden afgeleid uit de monolaag-adsorptie, de reductiegraad en het nikkelgehalte :

$$D = \frac{V_m}{22400} \times 2 \times \frac{58,7 \times 10^4}{RG \times \%Ni} = \frac{52,4 V_m}{RG \times \%Ni} \quad (3.6)$$

waarin  $V_m$  in ml STP/g kat.

Combinatie van betrekkingen (3.2), (3.5) en (3.6) levert een relatie tussen dispersie D en kristallietgrootte  $\delta_{\text{eff}}$ .

$$D = 0,00154 S_{Ni^0} = \frac{7,662}{\delta_{\text{eff}}}$$

Zoals in het volgende zal blijken is het nuttig informatie te hebben over de grootte van het silica-oppervlak, zowel in onbezette toestand, dus het oppervlak tussen de kristallieten, als het totale silica-oppervlak, dus vrij en bezet met nikkel.

Aannemende dat het halve-bol-model geldig is kan voor het eerste geschreven worden :

$$\text{Onbezet: } S_{\text{SiO}_2} = S_{\text{BET}} - S_{\text{kat}}$$

$$\text{Bezete + onbezete: } S_{\text{SiO}_2} = S_{\text{BET}} - \frac{1}{2} S_{\text{kat}}$$

daar immers het bolle oppervlak van een halve bol gelijk is aan de helft van het grondvlak. Alle drie de grootheden zijn genomen per gram katalysator.

### 3.2 Experimentele technieken en verwerking van meetgegevens

#### 3.2.1 Bepaling van het nikkelgehalte

Het nikkelgehalte werd bepaald door een afgewogen hoeveelheid ongereduceerde katalysator op te lossen in 4n salpeterzuur. de oplossing gedurende 2 uur te koken en 24 uur te laten staan. De resulterende oplossing wordt overgebracht in een maatkolf en aangevuld tot 100 ml. Van de bovenstaande heldere vloeistof werd een standaardvolume gepipetted en potentiometrisch getitreerd met EDTA. De oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid nikkel kan dan berekend worden.

#### 3.2.2 De reductie van de katalysator

Op de algemene overwegingen betreffende de reductie is reeds ingegaan in hoofdstuk 2. Redukties werden uitgevoerd voor bepaling van  $R_G$ ,  $S_{\text{kat}}$ ,  $S_{\text{BET}}$  en voor bepalingen van de katalytische aktiviteit. In alle gevallen werd de reductie uitgevoerd in een gelijkvormig katalysatorvaaltje, waarin de ingewogen hoeveelheid katalysator rust op een glasfilter en doorstroomd wordt met waterstofgas in

Kat. no.	Monster gewicht gram	Waterstof stroom liter/uur	Reduktie graad %
NZ 5	0,317	47	71
	0,461	40 -- 28*	74
	0,564	28	65
	1,163	28	50
	1,173	28	55
GK 4	0,609	47 -- 32*	70
	1,223	40 -- 15*	48
GK 1	0,709	47 -- 28*	57
	1,404	28 -- 15*	41
* Gasstroom liep gedurende reductie terug van hoogste naar laagste aangegeven waarde.			

*tabel 3.1*  
*Invloed van monstergrootte bij de reductie*  
*op de bereikte reductiegraad*

neerwaartse richting om verstuiwen van de katalysator te voorkomen. Alleen de aansluitingen van de katalysatorvaatjes zijn verschillend, afhankelijk van de navolgende bewerking. Katalysatorvaatjes zijn te zien in figuren (3.1), (3.2) en (3.3).

Zoals in hoofdstuk 2 uiteengezet, is de reductie van  $\text{Ni/SiO}_2$ -katalysatoren een gecompliceerd proces, waardoor vele factoren een effect hebben op het resultaat van de reductie. Alleen indien de reductie voor de verschillende katalysatoren uit de reeks op vergelijkbare wijze wordt uitgevoerd zal het mogelijk zijn om tot zinvolle konklusies te komen. Het bleek niet eenvoudig om de kondities voor vergelijkbare reductie te definiëren. Zoals uit tabel (3.1) blijkt, is het resultaat van de reductie, de reductiegraad, afhankelijk van de monstergrootte. Wordt veel katalysator ingewogen, dan moet ook relatief veel water, dat ontstaat bij de reductie en dat remmend werkt, afgevoerd worden. Deze waterafvoer moet gebeuren door de gasstroom. Bij een groot

monster is de stromingsweerstand groot, waardoor een kleinere gasstroom ontstaat. Zodoende zou de neiging bestaan om voor vergelijkbare reductie steeds met dezelfde hoeveelheid katalysator te werken. De extremen van de reeks katalysatoren verschillen echter met een faktor 75 in nikkelgehalte. Verder blijft, zoals later zal blijken van de katalysator met lagere nikkelgehaltes een grotere fraktie (silicaat) ongereduceerd. Deze katalysatoren hebben bovendien nog een klein nikkeloppervlak in verhouding tot hun silica-oppervlak, wat consequenties kan hebben voor de te produceren hoeveelheden water tijdens de reductie en de afvoer ervan. Op deze wijze kan dus nauwelijks op een "gestandaardiseerde" reductie gerekend worden. Daar komt bij dat dan de hoeveelheden gereduceerd nikkel - belangrijk in de bepaling van de reductiegraad - en het nikkeloppervlak ook zeer belangrijk verschillen, waardoor de bepalingen nauwkeurigheid van deze grootheden problemen gaat opleveren. Zo ontstaat de neiging te standaardiseren op een konstante hoeveelheid nikkel in het katalysatorvaatje. Daarbij ontstaan dan echter de omgekeerde problemen. De stofhoeveelheden verschillen dan voor de extremen van de reeks een faktor 75. Dit geeft problemen met verschillen in stromingsweerstand en de opnamecapaciteit van het katalysatorvaatje. Gelet op de resultaten in tabel (3.1) is zoveel mogelijk gemeten met monsters onder de 500 mg. De reductiegraadbepaling voor katalysatoren met lage nikkelgehaltes moesten vanwege de meetnauwkeurigheid van deze bepaling aan grotere monsters uitgevoerd worden.

Wij zullen in het volgende zien, dat de verkregen resultaten een zekere spreiding vertonen en het is praktisch zeker dat de voornaamste spreidingsoorzaak gelegen is in de geschetste problemen. Om deze redenen is het ook moeilijk een nauwkeurigheidsgrens van de verkregen grootheden op te geven: die zou alleen gegeven kunnen worden op basis van een vrij omvangrijk separaat onderzoek, waarvoor de tijd ontbroken heeft.

De werkwijze tijdens de reductie was als volgt. Na aansluiting van het gevulde katalysatorvaatje aan het reductiesysteem werd dit enige minuten doorgespoeld met waterstof. Daarna werd de oven, die om het katalysatorvaatje was aangebracht in ongeveer 15 minuten tot  $450^{\circ}\text{C}$  opgewarmd. Door middel van een temperatuurregelaar werd de oven op  $450^{\circ}\text{C}$  gehouden.

De doorstroomsnelheid van het waterstofgas door het katalysatorbed werd gedurende het eerste half uur van de reductie ingesteld op de maximaal bereikbare hoeveelheid, bepaald door de weerstand van het bed, tot 65 liter/uur. Na een half uur is de grootste waterproduktie beëindigd en wordt de reductie nog gedurende  $3\frac{1}{2}$  uur voortgezet met 24 liter/uur. Zoals later besproken, wordt gehoopt dat met deze reductieprocedure een voor alle katalysatoren vergelijkbare toestand bereikt wordt, gekenschetst door metallische nikkelkristallieten, gehecht aan de silicadrager met de lijmlaag van nikkel-silicaat, die dus het resterende ongereduceerde nikkel bevat.

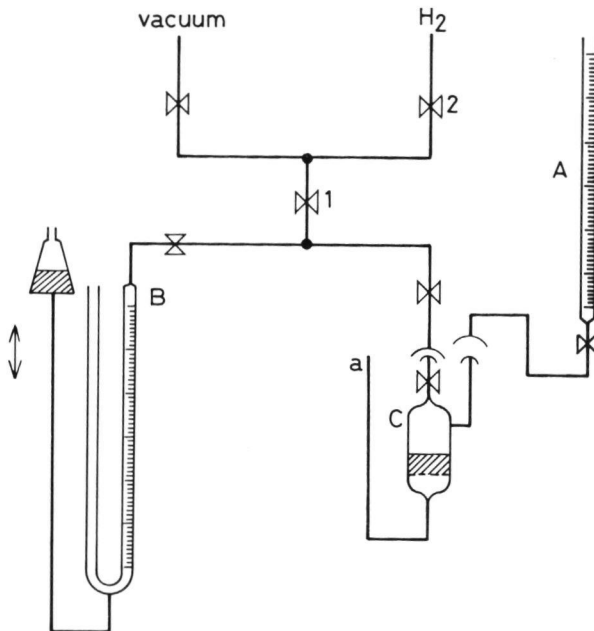
De volgende bewerkingen waren afhankelijk van de daarna uit te voeren bepaling :

- Voor het bepalen van reductienraad en de in hoofdstuk 6 te bespreken katalytische metingen werd de katalysator afgekoeld naar kamertemperatuur door wegnemen van de oven met gehandhaafde waterstofstroom.
- Voor het uitvoeren van de waterstofadsorptiemetingen werd de katalysator afgekoeld tot  $400^{\circ}\text{C}$  en bij deze temperatuur geëvacueerd gedurende 2 uur, tot een einddruk van  $0,27 \times 10^{-5}$  kPa ( $2 \times 10^{-5}$  Torr). Vervolgens werd in vacuüm afgekoeld tot kamertemperatuur. Het afpompen na de reductie, voor de waterstofadsorptiemeting, werd bij  $400^{\circ}\text{C}$  uitgevoerd - iets lager dan de reductietemperatuur - om het gevaar van oppervlakte-oxidatie door van het drageroppervlak vrijkomend water te minimaliseren.
- De stikstofadsorptiemetingen ter bepaling van het totale oppervlak werden als regel uitgevoerd in aansluiting op de waterstofadsorptiemetingen. Tussen de beide bewerkingen werd gedurende een uur geëvacueerd bij  $100^{\circ}\text{C}$ , waardoor de waterstof in de gasfase en het grootste deel van de geadsorbeerde waterstof werd verwijderd.

### 3.2.3 Bepaling van de reductiegraad

De hiervoor gebruikte apparatuur is geschetsd in figuur





figuur 3.1

Apparatuur ter bepaling van de reductiegraad RG.

- A -  $H_2SO_4$  Buret
- B - gasburet
- C - cel
- ⊗ - glazen kraan
- ☞ - kop/schotel verbinding

(3.1). Na de boven beschreven reductie werd het met waterstof gevulde systeem op punt a en met kranen 1 en 2 gesloten. Vervolgens werd een verbinding tot stand gebracht met de zwavelzuurburet en het gesloten systeem in evenwicht gebracht met de omgeving qua druk en temperatuur. Gas- en zwavelzuurburet werden afgelezen. Vervolgens werd uit de zwavelzuurburet een bekend volume  $4N-H_2SO_4$  in de cel C gebracht. Door bijstelling van het niveauvat van de gasburet werd de druk in het meetsysteem gelijk gehouden aan de barometerstand. Na beëindiging van de reactie kan de volumetoename  $V_x$  bij atmosferische druk, die het gevolg is van het oplossen van het nikkel, bepaald worden. De totale volumeverandering afgelezen op de gasburet,  $\Delta V$ , is gelijk aan :

$$\Delta V = V_x + V_{H_2O} + V_{H_2SO_4} + V_m$$

met  $V_{H_2SO_4}$  is het verschil van begin- en eindstand van de zuurburet.

$V_{H_2O}$  is een korrektie voor de waterdampspanning in het gasvolume tengevolge van het 4n zwavelzuur in het systeem.

$V_m$  is de eerder bepaalde hoeveelheid waterstofadsorptie, voor de in het systeem aanwezige monstergrootte

Alle volumina werden omgerekend naar standaard-temperatuur en druk (STP).

Noemen wij de zo verkregen standaardvolumeverandering  $_sV_x$ , dan is de reductiegraad, uitgedrukt in procenten, gelijk aan :

$$RG (\%) = 100 \times \frac{58,7 \cdot _sV_x}{22414} \times \frac{100}{G \times \%Ni} = \frac{26,19 \cdot _sV_x}{G \times \%Ni}$$

waarin G het ingewogen monstergewicht in gram voorstelt.

Een probleem bij de bepaling is dat  $V_x$  verkregen wordt als relatief klein verschil van grote getallen. Temperatuurfluctuaties kunnen een belangrijke invloed op de nauwkeurigheid van de bepaling hebben. Daarom werd de bepaling uitgevoerd in een kamer die op konstante temperatuur gehouden werd.

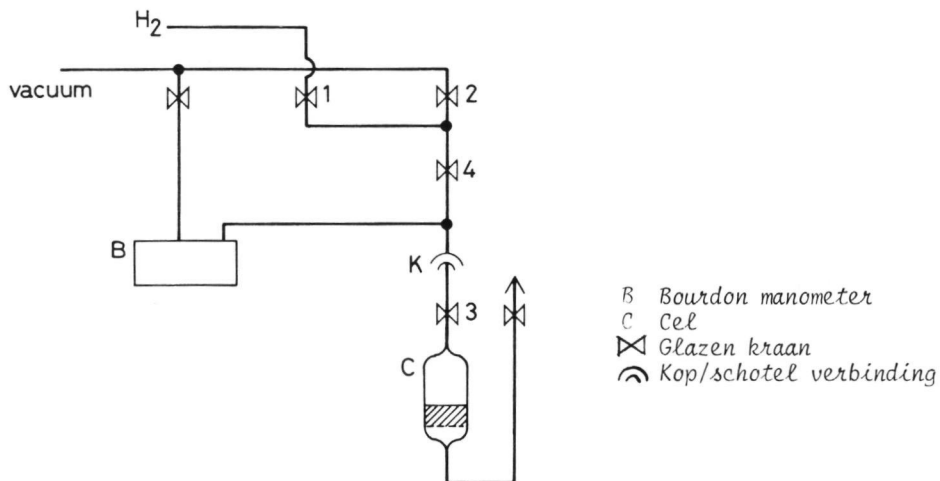
Een verdere spreidingsoorzaak ontstaat door fouten in  $V_m$ .

Het totaalresultaat is een vrij grote meetfout in RG, die betrekkelijk moeilijk te kwantificeren is. Algemeen kan gesteld worden dat de onzekerheden het grootst zijn bij de katalysatoren met zeer lage nikkelgehaltes. Zoals vermeld moest hierom de reductiegraadbepaling geschieden aan relatief grote monsters. We hebben ook aan de hand van tabel (3.1) gezien dat de flowsnelheid lager wordt als gevolg van een grotere weerstand die kan optreden bij een hoog katalysatorbed. Door deze beperkingen was het veelal niet mogelijk te onderzoeken of de katalysatoren een hogere reductiegraad konden bereiken bij de reductietemperatuur van 450°C als de monsters kleiner waren geweest. Indien de standaardactiviteiten (zie hoofdstuk 6) aan kleinere monsters gemeten zijn, dan bestaat het gevaar dat de reductiegraad tijdens deze metingen hoger is geweest. Het is gewenst dat voor toekomstig onderzoek apparatuur en werkwijze op grond van bovenstaande overwegingen verder geoptimaliseerd worden.

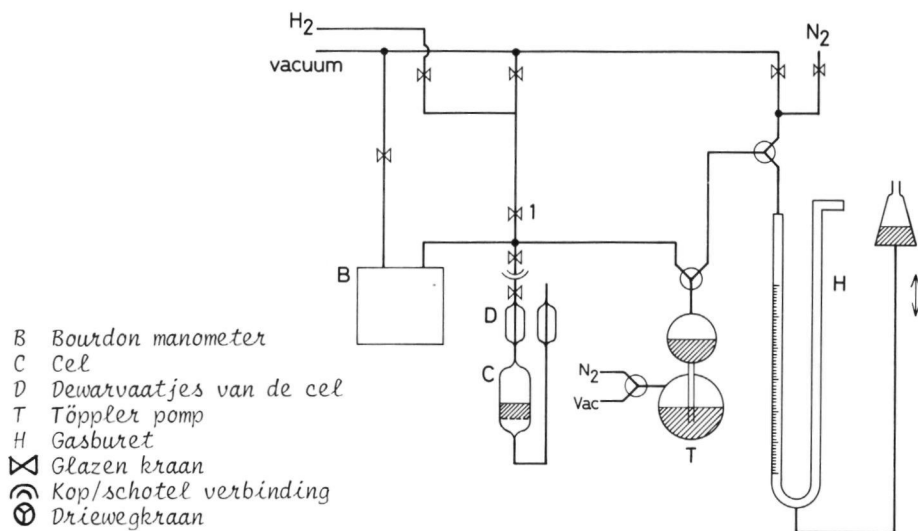
### 3.2.4 Bepaling van de grootte van het nikkeloppervlak

De gebruikte apparatuur is geschetst in figuur (3.2). Het volume dat omsloten wordt door de kranen 1, 2 en 3 wordt expansie-volume,  $V_e$ , genoemd. Zowel dit volume als het celvolume zijn voor het uitvoeren van de adsorptiemetingen geijkt. Voor het in mindering te brengen monstervolume wordt gecorrigeerd op basis van de ingewogen hoeveelheid, de chemische samenstelling en de dichtheden van nikkel en silica.

Na reductie, afpompen en afkoelen wordt kraan 3 gesloten. Vervolgens wordt waterstof van een bekende druk vanuit het expansievolume geëxpandeerd in het adsorptievaatje. De vooringestelde druk in het expansie-volume wordt zo gekozen, dat evenwichtsresulteert in een einddruk dicht bij 101 kPa. De drukken worden gemeten met een nauwkeurige Bourdon-manometer (Texas Instruments) met een meetbereik van 3 kPa tot 120 kPa en een meetnauwkeurigheid van  $0,3 \times 10^{-2}$  kPa. Ook deze metingen werden uitgevoerd in een gethermostreerde ruimte. Aflezingen van drukken en temperaturen werden voor de bepaling van  $S_{kat}$  gedaan 16 uur na het tijdstip van expansie. De geadsorbeerde hoeveelheid werd berekend uit :



figuur 3.2  
 Apparatuur ter bepaling van het nikkeloppervlak per gram katalysator  $S_{kat}$ .



figuur 3.3  
 Apparatuur ter bepaling van het B.E.T.-oppervlak

$$V_m = \frac{1}{G} \times \frac{273,15}{101,3} \left( \frac{P_e V_e}{T_e} - \frac{PV}{T} \right)$$

waarin G = monstergewicht vóór reductie in gram

$P_e$  = druk in expansievolume vóór expansie

$T_e$  = kamertemperatuur op dat tijdstip

P = druk in het systeem, 16 uur na expansie

V =  $V_e + V_{cel} - V_{monster}$

T = kamertemperatuur bij het aflezen van P

$V_e$  = expansievolume

De berekening van het nikkeloppervlak uit  $V_m$  is reeds besproken in paragraaf 3.1:  $S_{kat} = 3,41 V_m^2 / g \text{ kat}$

met  $V_m$  in ml STP.

### 3.2.5 Bepaling van het totaal oppervlak

Zoals eerder beschreven werd deze in de regel uitgevoerd na de waterstofadsorptiemeting. Indien dit het geval was, moest voor deze metingen een katalysatorvaatje gebruikt worden waarvan de aansluitbuizen over een zekere lengte voorzien zijn van een geevacueerde en inwendig verzilverde Dewar-mantel, uitwendig voorzien van een merkstreep. De gehele apparatuur, die ook het katalysatorvaatje laat zien is geschetst in figuur (3.3).

De meting van het totale oppervlak is gebaseerd op meting van de fysische adsorptie van stikstof bij de temperatuur van vloeibare stikstof. In tegenstelling tot chemisorptie blijft fysische adsorptie niet beperkt tot een monolaag, doch gaat continu over in multimoleculaire adsorptie. De bepaling van de monolaagcapaciteit  $V_m$  is nu gebaseerd op de vorm van de adsorptie-isotherm. Het adsorptie-volume V, dat begrensd wordt door Bourdonmanometer, kraan 1 en de Topplerpomp (gevuld met kwik dat als zuiger gebruikt kan worden door aansluiten van vacuum of stikstofdruk) is bij 20°C geijkt, terwijl het katalysatorvaatje tot de merkstrepen op de Dewarmantels van de aansluitbuizen was ondergedompeld in vloeibare stikstof. Als bij de waterstofadsorptie wordt het volume gecorrigeerd voor het monstervolume.

Voor de meting van de adsorptie-isotherm worden successievelijk bekende hoeveelheden stikstof (afgelezen op de gasburet) met de Töpplerpomp in het adsorptievolume gebracht. Na iedere toevoeging en equilibratie wordt de evenwichtsdruk gemeten met de Bourdonmanometer. Het geadsorbeerde volume  $V_{ads}$  is gelijk aan :

$$V_{ads} = ((P_1 - P_e)V + P_{bar}V_{toe}) \times \frac{273,15}{101,3 T_k}$$

waarin  $P_1$  = druk voor toevoeging  $N_2$

$P_e$  = evenwichtsdruk na toevoeging  $N_2$

$V$  = adsorptievolume

$V_{toe}$  = toegevoegd volume  $N_2$ , afgelezen op gasburet

$T_k$  = kamertemperatuur in  $^{\circ}K$

$P_{bar}$  = barometerstand

Op deze wijze worden een aantal waarden voor  $V_{ads}$  bepaald met bijbehorende evenwichtsdrukken  $P_e$  in het gebied tussen 0 en 30 kPa. In dit gebied van evenwichtsdrukken geldt de door Brunauer, Emmett en Teller afgeleide vergelijking voor multilaagadsorptie (BET-vergelijking), waarvan de gelineariseerde vorm is :

$$\frac{P_e}{V_{ads}(P_{bar} - P_e)} = \frac{1}{V_m \times c} + \frac{c - 1}{V_m \times c} \times \frac{P_e}{P_{bar}}$$

De waarden van de uitdrukking links van het gelijkteken worden grafisch uitgezet tegen de relatieve evenwichtsdruk  $P_e/P_{bar}$ . In het genoemde drukgebied leveren de gegevens een rechte op. De gezochte monolaag-capaciteit  $V_m$ , uitgedrukt in ml  $N_2$  STP, is dan de reciproke waarde van de som van helling en intercept. Voor de aannamen en afleiding van de BET-vergelijking en de waarde voor de plaats ingenomen door een geadsorbeerd stikstof molecule bestaan vele referenties. Zie bijv. ref. 2.

### 3.3 Resultaten

De verkregen experimentele gegevens zijn samengevat in

Kat. no.	% Ni	RG %	S <sub>kat</sub> m <sup>2</sup> /g kat		Krist.gr. nm		S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g kat
			- corr	+ corr	δ <sub>eff</sub> <sup>*</sup>	δ <sub>eff</sub>	
GK 0	0,67	56 <sup>+</sup>	2,9	1,8	0,55	0,91	173
NZ 1	0,84	57	3,2	2,0	0,64	1,03	184
GK 1	1,53	57	5,1	3,9	0,75	0,97	182
NZ 2	2,13	62	7,7	6,5	0,74	0,89	194
GK 3	3,41	66	11,4	10,1	0,85	0,96	191
GK 4	4,24	70	13,4	12,2	0,96	1,07	195
NZ 4	4,52	68	15,8	14,1	0,83	0,93	270
NZ 5	5,01	72	14,3	13,1	1,09	1,20	187
NZ 10	10,44	85	26,9	25,6	1,41	1,51	214
NZ 29	28,55	87	58,1	56,7	1,84	1,89	255
NZ 54	51,00	90	52,1	51,6	3,81	3,84	115
Kolom	1	2	3	4	5	6	7
Kolommen 3 en 5 zonder corr. voor H <sub>2</sub> -ads. op silica							
Kolommen 4 en 6 met correctie voor H <sub>2</sub> -ads. op silica							

tabel 3.2

Primaire meetgegevens en daaruit berekende kristallietgrootten.  
<sup>+</sup> geëxtrapoleerde waarde (zie figuur (3.4)).

Kat. no.	BET-opp. m <sup>2</sup> / kat	
	1974	1979
NZ 2	189	194
NZ 4	274	270
NZ 5	192	187
NZ 10	223	214
NZ 29	288	255
NZ 54	122	115
		118 <sup>+</sup>
<sup>+</sup> Door andere onderzoeker in afd. bepaald in 1978		

tabel 3.3

Vergelijking van BET-oppervlakken, bepaald  
in 1974 met de in dit onderzoek, 1979, bepaalde.

tabel (3.2) en zullen nu achtereenvolgens besproken worden.

### 3.3.1 Nikkelgehalten

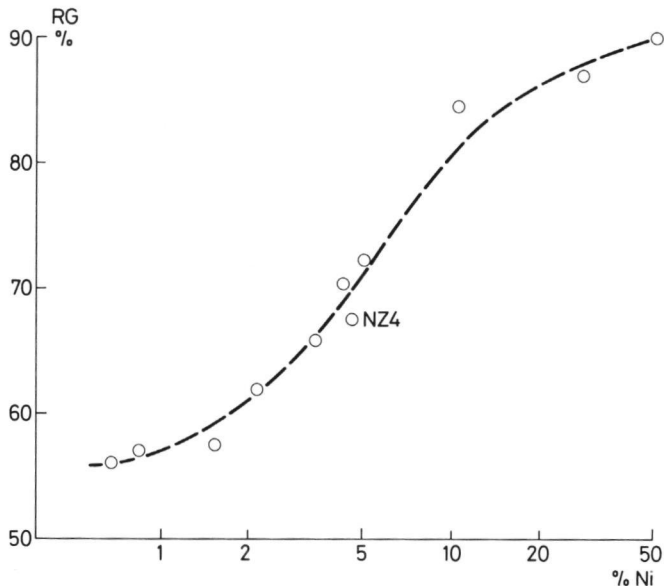
Van alle katalysatoren waren reeds eerder nikkelgehalten bepaald. Alle katalysatoren zijn bewaard in een exsiccator. Van bijna allen blijkt het nikkelgehalte - tengevolge van vochtverlies - enkele procenten toegenomen. Voor de GK-katalysatoren, die kort voor de vorige bepaling bereid waren was deze toename 10 - 15 % van het nikkelgehalte. Voor dit onderzoek zullen uiteraard de gehalten door mij bepaald, als gegeven in tabel (3.1) in berekeningen gebruikt worden. De verschillen met vroegere bepalingen zijn, gegeven de lange tussenliggende periode, niet alarmerend maar ze illustreren wel, dat zelfs deze eenvoudige grootte nog bijdraagt in de spreiding in de overige daarvan afgeleide grootheden. Beter zou daarom zijn parallel aan iedere afwijking voor een van de andere bewerkingen tevens een nikkelbepaling te doen.

### 3.3.2 Metingen van het totaal oppervlak $S_{\text{BET}}$

Voor alle in dit onderzoek betrokken katalysatoren zijn de  $S_{\text{BET}}$ -waarden opgegeven in tabel (3.2). Ter vergelijking zijn in tabel (3.3) voor acht van de katalysatoren ook de oppervlakken, bepaald in 1974, gegeven. De verschillen zijn gering te noemen, behalve voor katalysator NZ 29. Voor de later volgende discussie zullen voor alle katalysatoren de door mij bepaalde waarden gegeven in tabel (3.2) gebruikt worden.

Het leek nuttig een indruk te krijgen van de grootte van het silica-drager-oppervlak na verwijdering van het nikkel. Daar toe werd katalysator GK 0 kwantitatief geextraheerd door herhaald opkoken in 4N-salpeterzuur, uitwassen en drogen. Van het resulterende sneeuw witte silica was het BET-oppervlak gelijk aan  $164 \text{ m}^2/\text{g}$ . Zoals verwacht ligt de waarde dicht bij die van de katalysatoren met laag nikkelgehalte (rond  $170 \text{ m}^2/\text{gr}$ ), ofschoon geen zekerheid bestaat dat door de rigoureuze natte bewerking in





figuur 3.4  
Reduktiegraad (RG) als functie van het nikkelgehalte (% Ni).

het geheel geen verandering van het oppervlak plaats vindt.

### 3.3.3 De reductiegraad

Zoals uit tabel (3.2) blijkt, stijgt de reductiegraad, bepaald zoals boven beschreven, monotoon met het nikkelgehalte. De verkregen waarden zijn grafisch uitgezet tegen het nikkelgehalte in figuur (3.4). Om een meer regelmatige verdeling van de punten te verkrijgen zijn de nikkelgehalten op logaritmische schaal gebracht. Wij zien een vrij steile stijging gevolgd door een afvlakking bij nadering van 100 % reductie.

Voor katalysator GK 0 werd onder de gebruikte standaardkondities een reductiegraad van ongeveer 32 % gevonden. Vanwege de grootte van het monster (1360 mgr) en de hoge weerstand van de waterstof-

Kat. no.	Nikkeloppervlak $S_{\text{kat}}$ m <sup>2</sup> /g kat		
	Laagste waarde	Hoogste waarde	Dit onderz.
GK 0	2,2	2,9	2,9
NZ 1	3,2	4,5	3,2
GK 1	4,5	5,7	5,1
NZ 2	6,7	9,2	7,7
GK 3	9,1	11,4	11,4
GK 4	11,9	13,4	13,4
NZ 4	12,9	15,8	15,8
NZ 5	14,3	15,4	14,3
NZ 10	26,1	26,9	26,9
NZ 29	55,4	58,1	58,1
NZ 54	43,1	54,7	52,1
Kolom	1	2	3
- De waarden in kolom 3 zijn niet gekorrigeerd op waterstof-adsorptie op silica. - In de loop der tijden zijn ook de nikkelgehaltes veranderd. Hierdoor zijn de verschillen veelal minder groot.			

tabel 3.4

*Door verschillende onderzoekers tussen 1971 en 1979 bepaalde nikkeloppervlakken.*

flow is aangenomen dat een slecht uitgevoerde reductie voor deze lage waarde van de reductiegraad verantwoordelijk is. Daar alle andere metingen aan deze katalysator aan veel kleinere monsters zijn uitgevoerd, is de reductiegraad in tabel (3.2) een geschatte waarde, die tot stand gekomen is door extrapolatie (figuur (3.4)). Opgemerkt dient te worden dat de overige katalysatoren of aan kleinere monsters gemeten zijn, of minder flowweerstand ondervonden tijdens de reductie. Op de redenen van de stijging komen wij terug in de discussie.

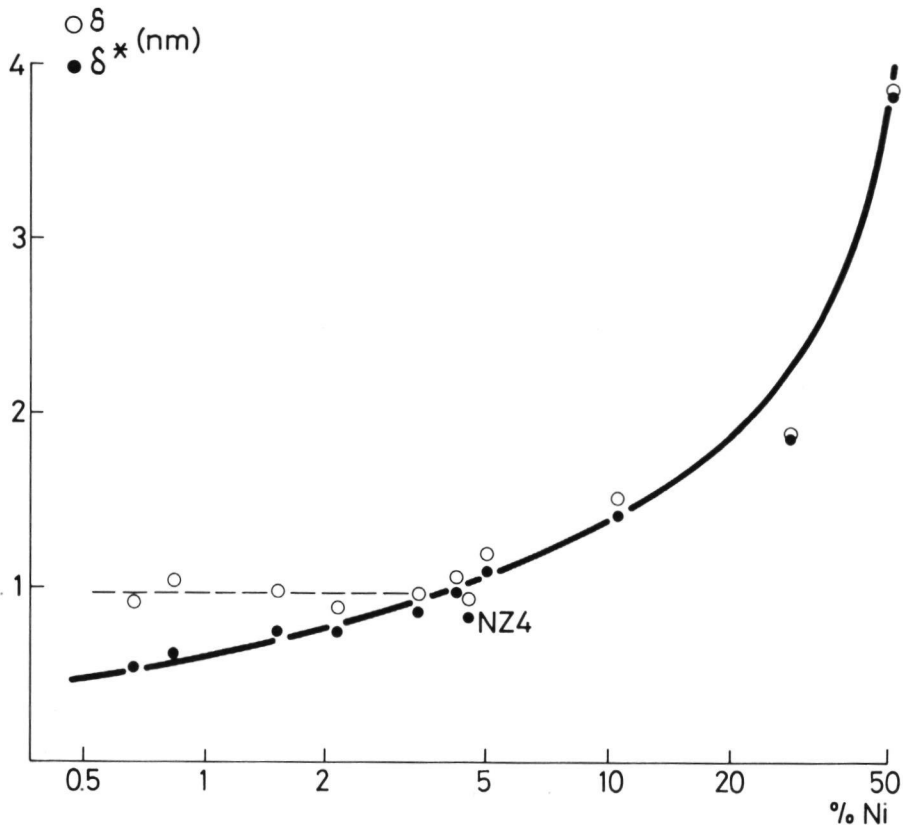
### 3.3.4 Het nikkeloppervlak per gram katalysator $S_{\text{kat}}$

De verkregen waarden, berekend met formule (3.1) uit de waterstofadsorptie-monolaag-capaciteit, de adsorptie bij 20°C, 101,3 kPa na 16 uur, zijn gegeven in kolom 3 van tabel (3.2). De nikkeloppervlakken aan deze katalysatoren zijn in de periode tussen 1972 en 1979 ook door andere onderzoekers bepaald en in tabel (3.4) worden de extremen van deze oudere waarden vergeleken met de thans bepaalde. Over het geheel is de overeenstemming bevredigend, ofschoon enkele afwijkingen vrij groot zijn. Men moet echter in gedachte houden, dat het Ni % van deze katalysatoren in de tijd ook veranderd is. Rekent men de recent bepaalde nikkeloppervlakken om naar de vroeger geldende nikkelgehaltes, dan zijn de verschillen veelal minder. Gesteld kan worden dat het totaalbeeld geen wijziging ondergaan heeft. Voor deze dissertatie worden de door mij bepaalde waarden gebruikt in het belang van interne consistentie van het onderzoek.

Ter verklaring van kolom 4 van tabel (3.2) moet nu een complicatie besproken worden.

Te eniger tijd kwam de gedachte op het silica, verkregen door zure extractie van katalysator GK 0, als beschreven in 3.3.2 ook te onderwerpen aan een waterstofadsorptiemeting. Verrassenderwijze bleek toen, dat hierop een niet te verwaarlozen adsorptie, nl. 0,324 ml STP/gram werd gevonden. Om deze reden werden alle waterstofadsorptiewaarden voor deze adsorptie gecorrigeerd. Deze correctie was gebaseerd op de aanname dat het silica-oppervlak in alle katalysatoren per  $\text{m}^2$  dezelfde adsorptiecapaciteit had voor waterstof en verder dat het door extractie van GK 0 bereide silica daarvoor representatief was. Per  $\text{m}^2$  silica-oppervlak in de katalysator werd daarom op het nikkeloppervlak van de katalysator een correctie aangebracht van  $3,41 (0,324/164) = 0,00674 \text{ m}^2/\text{g kat}$ . Deze correctie lijkt klein, maar wordt belangrijk voor katalysatoren met een laag nikkelgehalte, waar het silica-oppervlak een veelvoud is van het nikkeloppervlak. De aldus verkregen waarden voor het nikkeloppervlak  $S_{\text{kat}}$  zijn gegeven in kolom 4 van tabel (3.2).

Om verschillende redenen kleeft aan deze correctie grote onzekerheid. In de literatuur werden nauwelijks indicaties



figuur 3.5  
 Effectieve kristallietgrootte  $\delta$  (met "silicakorrektie") en  $\delta^*$  (zonder "silicakorrektie") als functie van het nikkelgehalte (% Ni).

gevonden voor de noodzaak van deze korrektie, terwijl toch silica een zeer gebruikelijke drager is voor metaalkatalysatoren en speciaal voor edelmetaalkatalysatoren zijn lage metaalgehalten regel. Daar komt nog bij de onzekerheid besloten in de bovenvermelde aannamen: is het silica-oppervlak ex GK 0 voldoende representatief? Om deze redenen werd besloten in dit proefschrift overal waar het nikkeloppervlak een rol speelt zowel de waarden met toepassing van de silica-korrektie te geven als ook zonder deze korrektie. Deze laatste waarden zullen aangegeven worden met een ster (\*).

Kat. no.	$S_{SiO_2}$ m <sup>2</sup> /g kat	$S_{SiO_2}/S_{Ni}$		D	
		+ corr.	- corr.	+ corr.	- corr.
GK 0	170	95	59	0,73	1,20
NZ 1	181	91	57	0,64	1,03
GK 1	177	46	35	0,68	0,89
NZ 2	186	29	24	0,75	0,90
GK 3	180	18	16	0,69	0,78
GK 4	182	15	14	0,62	0,69
NZ 4	244	18	16	0,71	0,80
NZ 5	173	13	12	0,55	0,61
NZ 10	187	7	7	0,44	0,47
NZ 29	197	3,5	3,4	0,35	0,36
NZ 54	63	1,2	1,2	0,17	0,17
Kolom	1	2	3	4	5

tabel 3.5

*Enkele grootheden van de katalysatoren,  
afgeleid uit de gegevens van tabel (3.2).*

### 3.3.5 Afgeleide waarden.

Vanzelfsprekend is de belangrijkste afgeleide waarde uit de meetgegevens de effectieve kristallietgrootte. De berekende waarden daarvoor zijn gegeven in tabel (3.2). In kolom 5 staan de waarden, verkregen zonder toepassing van silica-korrektie, terwijl kolom 6 de waarden geeft met deze korrektie. Het valt op dat de  $\delta_{eff}$ -waarden zonder silica-korrektie een monotone stijging met het nikkelgehalte vertonen. Wordt de korrektie toegepast, dan fluktuëren de waarden voor de eerste 7 katalysatoren rond een waarde van ca. 1 nm. Deze gegevens zijn grafisch weergegeven in figuur (3.5), waar weer het nikkelgehalte op een logaritmische schaal gebracht is. De stippellijn in de figuur toont de nagenoeg konstante waarde voor de eerste zeven katalysatoren. De lijn die getrokken is door de niet gekorrigeerde punten laat de stijging met het nikkelgehalte zien.

Andere afgeleide waarden staan in tabel (3.5). Voor berekening van de silica-korrektie, alsmede voor details van de waterstofadsorptie besproken in hoofdstuk 4, is het silica-oppervlak in de katalysator tussen de kristallieten Ni relevant :

$$S_{\text{SiO}_2} = S_{\text{BET}} - S_{\text{kat}}$$

De waarden staan in kolom 1 van tabel (3.5). Hierin is de waarde  $S_{\text{kat}}$  niet voor waterstofadsorptie op silica gecorrigeerd. Vooral de verhouding tussen silica-oppervlak en nikkeloppervlak is van belang voor de mate van oppervlakte-oxidatie bij het afpompen :

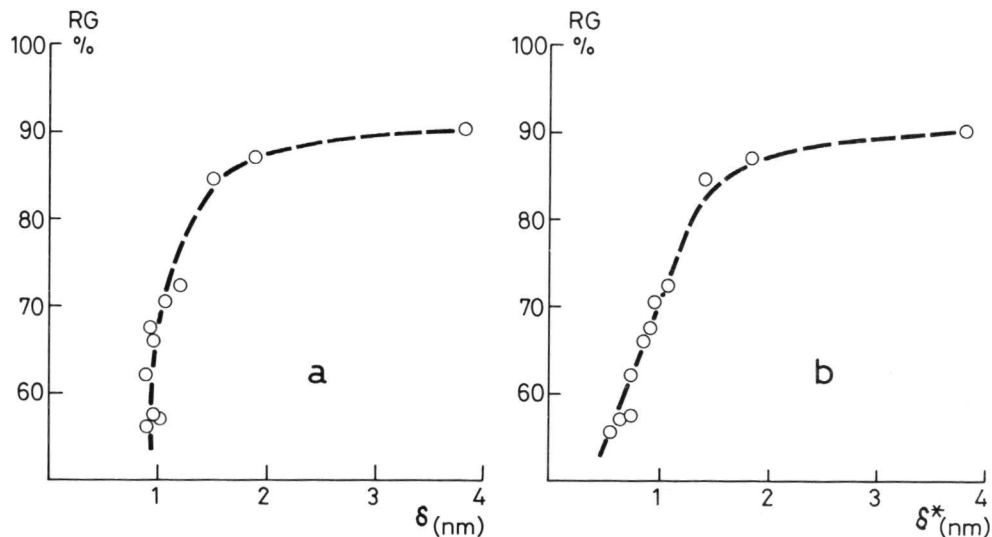
$$\frac{S_{\text{SiO}_2}}{S_{\text{Ni}}} = \frac{S_{\text{BET}} - S_{\text{kat}}}{S_{\text{kat}}} = \frac{S_{\text{BET}}}{S_{\text{kat}}} - 1$$

Waarden hiervoor van de verschillende katalysatoren staan in kolom 2, resp 3 van tabel (3.5). In tabel (3.5) is verder voor de verschillende katalysatoren weergegeven de dispersie,  $D$ . Deze dispersie kan opgevat worden als een maat voor de kristalliet-grootte zonder dat er een aanname gemaakt is over de vorm van de kristallieten. Omdat de dispersie de term  $V_m$  bevat (zie formule (3.6)) is deze zowel met de korrektie op waterstofadsorptie op silica als zonder deze korrektie uitgevoerd (kolom 4 resp. 5).

### 3.4 Diskussie en konklusies

In het voorgaande heeft het halve-bol-model voor de kristallieten, gehecht met een silicaat-lijm laag aan de silica-drager, reeds een belangrijke rol gespeeld. Echter moeten wij ons realiseren dat de argumenten voor dit model ontleend zijn aan onderzoek aan andere types Ni/SiO<sub>2</sub>-katalysatoren, ook bereid door precipitatie, echter onder meer agressieve condities waar belangrijke aantasting van de silica-drager a priori meer waarschijnlijk lijkt.<sup>1</sup>

Een essentieel aspect van het model is de lijmlaag en de relatie daarvan, enerzijds met de reductiegraad, anderzijds met



figuur 3.6  
 Reductiegraad (RG) als functie van (a) de effectieve kristallietgrootte  $\delta$  (met "silicakorrektie") en (b)  $\delta^*$  (zonder "silicakorrektie").

de kristallietgrootte. Bezien wij dus de onderlinge relatie van RG en  $\delta$ , resp.  $\delta^*$ . Deze is getoond in figuur (3.6). De gebroken lijnen in de figuur zijn slechts empirische correlatielijnen, zonder fundamentele achtergrond.

Het is bekend dat nikkeloxide bij de toegepaste reductietemperatuur gemakkelijk volledig gereduceerd wordt. Verder blijkt uit elders gemaakte röntgenopnamen aan de katalysatoren, verhit aan de lucht op  $450^{\circ}\text{C}$ , dat de katalysatoren in die toestand, met uitzondering van de nikkelrijkste, geen nikkeloxide bevatten. Dat impliceert dat de katalysatoren met lagere nikkelgehaltes het nikkel overwegend als silicaat bevatten, hetgeen ook door Geus<sup>3</sup> gesuggereerd is.

Dit houdt dan in dat ook nikkelsilicaat onder de toegepaste condities gereduceerd kan worden, zij het met meer moeite. In hoofdstuk 2 werd dit proces reeds enigszins gevisualiseerd. De reden dat toch in deze katalysatoren onder de toegepaste

kondities een deel van het nikkel(silicaat) ongereduceerd blijft wordt dan verondersteld te zijn, dat het begraven ligt onder de inmiddels gevormde nikkelmetaalkristallieten als de lijmlaag.

### 3.5 Samenvatting en konklusie

In dit hoofdstuk is aangegeven hoe de grootheden die de katalysatoren karakteriseren zijn bepaald. Deze grootheden zijn :

- het nikkelgehalte, Ni %.
- het BET-oppervlak (het totale oppervlak van 1 gram katalysator),  $S_{\text{BET}}$ .
- het nikkeloppervlak van 1 gram katalysator,  $S_{\text{kat}}$ .
- de reductiegraad, RG.

Met deze grootheden werd vervolgens nog berekend :

- het silica-oppervlak per gram katalysator,  $S_{\text{SiO}_2}$ .
- de dispersie D; hieronder wordt verstaan de verhouding tussen het aantal nikkelatomen in het oppervlak en het totaal aantal  $\text{Ni}^{\text{O}}$ -atomen.
- de effectieve kristallietgrootte,  $\delta_{\text{eff}}$ . Dit is de diameter die de kristallieten zouden bezitten als ze alle even groot zouden zijn en de vorm zouden bezitten van een halve bol.

Een komplikatie bij de bepaling van deze grootheden is, dat waterstofadsorptie op silica werd waargenomen. Als gevolg van de grote onzekerheden in de bepaling van de mate waarin deze adsorptie plaatsvindt op het silica-oppervlak van de katalysatoren, worden zowel in dit hoofdstuk als in de andere hoofdstukken van dit proefschrift de resultaten zowel met als zonder silicakorrektie gegeven, opdat de grenzen van de onzekerheid in de resultaten zijn aangegeven.

We zien in tabel (3.2) dat na silicakorrektie de effectieve kristallietgrootte niet meer verandert als het nikkelgehalte



beneden de 4 % komt. Dit hoeft niet in te houden dat de kristallieten, gemiddeld genomen, niet kleiner worden. Afwijkingen van het halve-bol-model kunnen hiervan ook de oorzaak zijn. Wordt silicakorrektie niet toegepast, dan blijft de effectieve kristallietgrootte afnemen bij het lager worden van het nikkelgehalte als de kristallieten de vorm van halve bollen bezitten.

De meest interessante effecten in dit onderzoek zijn op grond van de veranderingen van de oppervlaktestructuur te verwachten bij katalysatoren met een kleine effectieve kristallietgrootte. Helaas levert daar de karakterisering de meeste problemen op. De onzekerheden in de "silicakorrektie" en het reproduceerbaar reduceren lijken hiertoe de voornaamste oorzaken.

### Referenties

1. Coenen, J.W.E.; - *Proefschrift Delft* (1957).
2. *Collegedictaat van J.W.E. Coenen.*
3. Geus, J.W.; - *mondelinge overdracht*

### Waterstofadsorptiemetingen op Ni/SiO<sub>2</sub>-katalysatoren met een verschillende effectieve kristallietgrootte

#### 4.1 Inleiding

Algemeen wordt aangenomen dat waterstof op verschillende wijzen kan adsorberen, die onderling verschillen in adsorptiewarmte, aktiveringsenergie van adsorptie en kinetiek, etc. Deze verschillende adsorptietoestanden kunnen samenhangen met verschillende aspecten van het heterogene oppervlak, zoals in hoofdstuk 1 besproken werd. In de literatuur worden op grond van het adsorptiegedrag de volgende vormen omschreven :

- Bij kamertemperatuur sterk gebonden waterstof, die snel adsorbeert.
- Bij kamertemperatuur zwak gebonden waterstof, die snel of langzaam adsorbeert.
- Bij kamertemperatuur zwak of sterk gebonden waterstof, die langzaam op het katalysatoroppervlak adsorbeert.

Bij kamertemperatuur sterk gebonden waterstof, die snel adsorbeert, is door vele onderzoekers met verschillende methodes, zoals weerstandsmetingen<sup>1,2</sup> (metaalfilms), thermische desorptie<sup>3</sup>, e.a. aangetoond en gekarakteriseerd. G. Wedler<sup>4</sup> e.a. vonden in hun thermische desorptiespectra twee pieken, die zij  $\beta_1$  en  $\beta_2$  noemden en die van deze sterk gebonden waterstof afkomstig waren. Zij meenden hun resultaten in samenhang met andere gegevens het best te kunnen verklaren door aan te nemen dat de  $\beta_2$ -toestand uit de  $\beta_1$ -toestand ontstaat bij een hogere oppervlaktebedekking. Dowden<sup>5</sup>, die sterk gebonden, snel adsorberende waterstof op overgangsmetalen A-type-adsorptie noemt, meent dat deze adsorptie gevormd wordt door een dsp-orbital tussen d-metaal en adsorbaat.

Een zwak gebonden vorm van waterstof die bij 80 K adsor-

beert wordt door Dowden<sup>5</sup> C-type-adsorptie genoemd. Over de aard van deze zwakke waterstofadsorptie, die ook door anderen is waargenomen, bestaat een verschil van inzicht. Naast de opvatting van Gundry en Tompkins<sup>6</sup> dat deze adsorptie dissociatief verloopt, staat de mening van Dowden<sup>5</sup>, dat de binding met het metaal gevormd wordt door een gedeeltelijke ionisatie van het waterstofmolecuul door het afstaan van s-elektronen aan de onvolledig gevulde d-band van het metaal.

Er wordt in de literatuur ook nog een andere vorm van zwakgebonden waterstof beschreven. Zo menen Lapujoulade<sup>7,8</sup> e.a. dat bij thermische desorptiemetingen de  $\beta_1$ -toestand, die uit de  $\beta_2$ -toestand ontstaat bij hoge oppervlaktebedekking, een aktiveringsenergie van desorptie bezit die afneemt, naarmate de oppervlaktebedekking toeneemt, a.g.v. adsorbaat-adsorbaat interactie, waardoor de waterstof zwakker gebonden wordt. Sweet en Rideal<sup>9</sup> nemen ook een geleidelijke afname waar van de isostere adsorptiewarmte bij hogere oppervlaktebedekking, wat met bovengenoemde waarnemingen overeenkomt. De overgang van sterk naar zwak gebonden waterstof verloopt dus geleidelijk. Er behoeft geen principieel verschil in aard van de binding te zijn tussen deze vorm van zwak gebonden waterstof en de sterker gebonden waterstof.

In tegenstelling tot het grootste gedeelte van de totale adsorptie, die heel snel verloopt (sticking-coëfficiënt tot 0,1) vertonen enkele metalen (ook met schone oppervlakken) een langzame adsorptie. Deze langzame adsorptie is zowel met thermische desorptie<sup>10,11,12</sup> als met weerstandsmetingen<sup>1,1</sup> (op metaalfilms) waargenomen. De aard van deze adsorptie is niet met zekerheid bekend, alhoewel er aanwijzingen bestaan dat deze met de poreuze en defekte structuur van de metaalfilm samenhangt. Dowden<sup>5</sup> spreekt van B-type-adsorptie bij het oplossen van het gas in het metaal, een proces dat eventueel traag kan verlopen. Het oplossen van waterstof in Pd is van dit B-type-adsorptie het bekendste voorbeeld. Bij waterstofadsorptie op nikkel vindt dit proces pas bij 100°C plaats. Lapujoulade en Neil<sup>10</sup>, Cristmann<sup>11</sup> e.a. en Erll en Küppers<sup>12</sup> hebben m.b.v. thermische desorptie op het (110)-vlak van nikkel bij kamertemperatuur een traag verlopende vorm van waterstofadsorptie waargenomen, die zij  $\beta_3$ -toestand noemden. Een herverdeling van de geadsorbeerde waterstof over het oppervlak wordt

hierbij als mogelijke verklaring voor de traagheid genoemd.

Bij de door mij gebruikte  $\text{Ni/SiO}_2$ -katalysatoren hebben we niet alleen met een polykristallijn nikkeloppervlak te maken. Deze katalysatoren zijn ook op een andere manier "heterogeen". Zoals in hoofdstuk 2 en 3 besproken, bevatten zij naast de silicadrager ook nog basisch nikkelsilicaat. Verder kan een gedeelte van het oppervlak bezet worden door zuurstof. Het adsorptiegedrag van waterstof kan daardoor beïnvloed worden. Een trage (sterke of zwakke) adsorptie op deze verbindingen is bekend. Zo wordt door Schuit e.a.<sup>13</sup> een trage vorm van waterstofadsorptie waargenomen, die door hen wordt toegeschreven aan de adsorptie op het zuurstofatoom van geoxideerd nikkel. J.H. de Boer<sup>14</sup> nam echter aan dat deze adsorptie plaats vond op  $\text{Ni}^{2+}$ . De resultaten van Kokes<sup>15</sup> (met  $\text{ZnO}$ ) sluiten niet uit dat waterstof bij adsorptie zowel een zuurstof- als een nikkelatoom gebruikt. Uit het bovenstaande volgt reeds, dat het toekennen van een waargenomen vorm van adsorptie aan een specifieke adsorptieband door het groot aantal mogelijkheden niet eenvoudig is.

Van Meerten<sup>16</sup> (zie algemene inleiding) heeft aan de katalysator NZ 10 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,51 nm) de waterstofadsorptie volumetrisch en m.b.v. laagveldmagnetisatie gevolgd. Hij nam met deze technieken de volgende adsorptievormen waar :

- Bij kamertemperatuur en relatief lage drukken adsorberende waterstof, die sterk gebonden is.
- Bij kamertemperatuur en hoge drukken adsorberende waterstof, die grotendeels zwak gebonden zal zijn.

In beide gevallen nam de magnetisatie evenredig met de geadsorbeerde hoeveelheid waterstof af. Daarnaast werd nog waargenomen :

- Een zwak gebonden vorm van waterstof die pas adsorbeert bij afkoelen van  $20^\circ$  naar  $-80^\circ\text{C}$  onder atmosferische druk.

Deze vorm van waterstof liet in het geheel geen afname van de magnetisatie zien. In het verdere verloop van dit onderzoek noem ik deze adsorptie "extra" adsorptie.

- Een bij kamertemperatuur trage vorm van waterstofadsorptie.

Deze gaf in vergelijking met de sterk gebonden waterstof een veel geringere afname van de magnetisatie te zien.

In aansluiting op de metingen van Van Meerten<sup>16</sup> ben ik nagegaan of de door hem gevonden vormen van adsorptie een afhankelijkheid van de kristallietgrootte vertonen ofwel op andere wijze met de structuur van de katalysator samenhangen. Op deze wijze kan onderzocht worden of de snelle (zwakke + sterke) en de trage (zwakke + sterke) adsorptie in verband gebracht kunnen worden met bepaalde bindingsvormen van waterstof aan het katalysatoroppervlak, die ontstaan als gevolg van

- een verschil in kinetiek,  $E_{act}, -\Delta H_{ads}$  op een homogeen gedeelte van het katalysatoroppervlak zoals het zuivere nikkeloppervlak.
- de heterogeniteit van het nikkel.
- Waterstof adsorbeert niet alleen op nikkel. Adsorptie op geoxideerd nikkel en op basisch nikkelsilicaat is in principe ook mogelijk.

In de volgende paragraaf zal beschreven worden op welke wijze dit gebeurt.

In hoofdstuk 6 zullen de resultaten weergegeven worden van het onderzoek naar de relatie tussen de aktiviteit van de katalysator voor de hydrogenering en hydrogenolyse van cyclopropan en de methanering van koolmonoxide enerzijds, en de verschillende vormen van waterstofadsorptie anderzijds. Indien er een verband bestaat tussen een vorm waarin waterstof geadsorbeerd wordt en deze standaardaktiviteiten, dan kan dat een bijdrage leveren aan het verkrijgen van inzicht in de werking van de katalysatoren bij deze testreakties.

#### 4.2 Karakterisering van verschillende vormen van waterstof-adsorptie op $\text{Ni/SiO}_2$ -katalysatoren

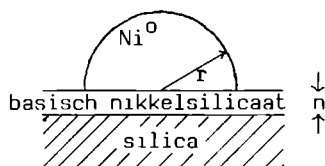
Het onderzoek is verricht aan katalysatoren die in hoofdstuk 3 gekarakteriseerd werden op nikkelgehalte, silica-oppervlak, nikkeloppervlak en de daaruit afgeleide effectieve kristallietgrootte. De effectieve kristallietgrootte werd in hoofdstuk 3 gedefinieerd als de derdemachtswortel uit het volume. Deze grootte is de diameter, die de kristallieten van een katalysator zouden bezitten als zij allen even groot waren en de vorm zouden innemen van een halve bol. In hoofdstuk 3 is besproken, dat de katalysatoren op de volgende punten van elkaar verschillen :

- De verhouding tussen het silicaoppervlak en het nikkeloppervlak per gram katalysator loopt sterk uiteen, waarbij voor de katalysatoren met een laag nikkelgehalte deze verhouding het kleinste is (zie tabel (3.5), hoofdstuk 3).
- De reductiegraad neemt af als de katalysatoren minder nikkel bevatten.
- De katalysatoren verschillen in hun effectieve kristallietgrootte. Binnen de reeks van katalysatoren varieerde deze van 3,84 tot 0,89 nm.

Bovengenoemde grootheden zijn berekend nadat correctie op de waterstofadsorptie op silica heeft plaatsgevonden (zie hfst.3). De katalysatoren worden aangegeven met een code, die bestaat uit twee letters en een getal. Het getal komt globaal overeen met het nikkelpercentage. De lettercombinatie slaat op de precipitatie methode. Achter deze code staat meestal nog tussen haakjes de effectieve kristallietgrootte van de katalysator aangegeven. Indikaties omtrent de aard van de verschillende vormen van geadsorbeerde waterstof kunnen mogelijk verkregen worden uit de wijze waarop de hoeveelheid ervan verandert als functie van de effectieve kristallietgrootte, het nikkeloppervlak etc.

Bij de bespreking van de berekening van het nikkeloppervlak in hoofdstuk 3 is naar voren gebracht dat bij het afpompen van de waterstof na de reductie een oppervlakte-oxide kan ontstaan als gevolg van een reactie tussen water afkomstig van het

silica en het gereduceerde nikkel bij de afpomptemperatuur. Naarmate de verhouding tussen nikkeloppervlak en silica-oppervlak kleiner is zal dit effect belangrijker kunnen zijn. Aangezien de katalysatoren uit de reeks per gram katalysator veel grotere verschillen in nikkeloppervlak dan in silica-oppervlak vertonen, zal de mate waarin contaminatie van het nikkeloppervlak met zuurstof optreedt voornamelijk samenhangen met de grootte van het nikkeloppervlak. Verwacht mag worden dat waterstofadsorptie op dit oppervlakte-oxide zal toenemen in verhouding tot de totale waterstofadsorptie (adsorptie op Ni en geoxideerd nikkel) als het nikkeloppervlak afneemt bij een gelijkblijvend silica-oppervlak. Zoals eerder vermeld zullen wij in navolging van Coenen<sup>17</sup> de modelvoorstelling gebruiken, waarin de nikkelkristallieten uit halve bollen bestaan, waarbij de nikkelsilicaatlaag als het ware als een lijmlaag het metaal met het silica verbindt.



Nemen we aan dat waterstofadsorptie op het nikkelsilicaat alleen op de omtrek van het grondvlak kan plaatsvinden, dan zal bij het kleiner worden van de kristallieten de verhouding tussen de waterstof gebonden aan het nikkelsilicaat en de waterstof gebonden aan het overige oppervlak van de halve bol moeten toenemen. Een afnemende reductiegraad wordt gevonden bij katalysatoren met een lager nikkelgehalte (zie tabel 3.2). Het ongereduceerde nikkel zou als silicaat aanwezig kunnen zijn in de lijmlaag. Tot zover de meer chemische aspecten van oppervlakteheterogeniteit.

In hoofdstuk 1 zijn kristallografische aspecten van oppervlakteheterogeniteit besproken. Wij hebben daar gezien dat met afnemende kristallietgrootte de fraktie oppervlakte-atomen met lage coördinatie in het oppervlak toeneemt. De verandering daarin wordt verwacht het grootst te zijn in het gebied met een

effektieve kristallietgrootte kleiner dan 5 nm (zie onze arbitraire definitie van effectieve kristallietgrootte).

#### 4.3 Experimentele methodes voor het kwantificeren van de verschillende vormen van geadsorbeerde waterstof

##### 4.3.1 Inleiding

In de vorige paragraaf hebben wij de te verwachten tendensen in het adsorptiegedrag van waterstof op de reeks nikkelkatalysatoren besproken:

- Waterstofadsorptie op bij afpompen geoxideerd nikkeloppervlak zou moeten toenemen bij het kleiner worden van het nikkeloppervlak (bij gelijkblijvend silica-oppervlak). Zoals we gezien hebben in hoofdstuk 3 neemt de verhouding  $S_{SiO_2}/S_{Ni}$  toe met afnemend nikkelgehalte.
- Waterstofadsorptie op nikkelatomen met een lage coördinatie en op nikkelsilicaat (de lijmlaag) zouden relatief gezien moeten toenemen bij het kleiner worden van de kristallieten. Zoals we in het vorige hoofdstuk zagen, daalt ook de kristallietgrootte met afnemend nikkelgehalte.

Voor een nadere karakterisering van de oppervlakteheterogeniteit is het gewenst de katalysatoren op hun adsorptiegedrag te vergelijken. Het kwantificeren van verschillende vormen van geadsorbeerde waterstof vond in overeenstemming met de metingen van Van Meerten<sup>46</sup> plaats voor :

- traag verlopende waterstofadsorptie bij kamertemperatuur.
- twee vormen van grotendeels zwak gebonden waterstof
  - a. additionele adsorptie, die plaats vond door afkoelen. Deze adsorptie wordt "extra" adsorptie genoemd.
  - b. additionele adsorptie, die plaats vindt a.g.v. een



hogere waterstofdruk boven het katalysatorbed.

Deze adsorptie zullen we "zwakke" adsorptie noemen.

#### 4.3.2 Waterstofadsorptie als functie van de tijd (meting van de trage adsorptie)

De metingen werden uitgevoerd bij  $19-20^{\circ}\text{C}$  en een waterstofdruk van 101,32 kPa volgens de methode en de formules, die beschreven worden bij de bepaling van  $S_{\text{kat}}$  in hoofdstuk 3 (§3.2). De geadsorbeerde waterstof werd namelijk niet alleen na 16 uur gemeten. Het verloop van de adsorptie werd gevolgd in de tijd, door de geadsorbeerde hoeveelheden waterstof te bepalen op de tijdstippen, die in onderstaand schema staan weergegeven.

- 0 - 15 minuten na expansie om de halve minuut
- 5 - 10 minuten na expansie om de hele minuut
- 10 - 50 minuten na expansie om de 5 minuten
- na 60 minuten
- na 16 uur

Bij het verloop van de waterstofadsorptie met de tijd moet nog met een bijzonder effect rekening gehouden worden. Bij het begin van de adsorptie warmen de kristallieten op als gevolg van de grote hoeveelheid waterstof die ineens adsorbeert, een proces dat exotherm verloopt. Dit opwarmen van de nikkelkristallieten zal, indien de adsorptiewarmte op alle kristallieten even groot is, bij kleinere deeltjes leiden tot een grotere stijging van de temperatuur, omdat de verhouding tussen nikkeloppervlak en nikkelinhoud daar groter is. Het opwarmen van de kristallieten zal zowel van invloed zijn op de adsorptiesnelheid van de trage en geactiveerde adsorptie als op de ligging van het evenwicht van de snelle adsorptie.

Door de adsorptie/tijd-curven (bij  $19,5 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ) van de katalysatoren onderling te vergelijken zal men een idee kunnen krijgen van de omvang van de trage adsorptie. Om het effect van bovengenoemd warmte-effect geheel uit te sluiten is als maat voor de omvang van de trage adsorptie genomen de adsorptie tussen

1 en 16 uur na expansie. Met zekerheid mag worden aangenomen, dat na 1 uur alle kristallieten weer op kamertemperatuur zijn gekomen bij de waterstofdruk van 101,32 kPa.

#### 4.3.3 De extra adsorptie a.g.v. het afkoelen van de katalysator tot $-80^{\circ}\text{C}$

Als maat voor de omvang van deze vorm van adsorptie is gekozen de extra adsorptie, die optreedt als we de cel afkoelen van kamertemperatuur tot  $-80^{\circ}\text{C}$  bij een waterstofdruk van 101,32 kPa. Om deze te meten werd de volgende procedure gevolgd. Nadat 16 uur geadsorbeerd was bij atmosferische druk werd kraan 4 gesloten (zie figuur (3.3) hoofdstuk 3). Daarna werd de cel tot aan de dewarmantels om de verbindingsbuizen in vast  $\text{CO}_2$  in aceton afgekoeld, waarbij ongeveer 30 minuten nodig waren om op evenwicht te komen. Het meetvolume was voor de metingen geijkt op een celtemperatuur van  $-80^{\circ}\text{C}$ . Na korrektie op het katalysatorvolume kan de geadsorbeerde hoeveelheid waterstof berekend worden m.b.v. de formules weergegeven in hoofdstuk 3 (§ 3.2) (formule 2) waarin :

$V_e$  en  $P_e$  het volume en de druk in het meetvolume zijn voor afkoelen en

$V$  en  $P$  het schijnbare volume en de druk zijn na afkoelen.

#### 4.3.4 Waterstofadsorptie als functie van de druk

Bij deze metingen werd de waterstof in kleine porties vanuit het expansievolume, dat begrensd wordt door de kranen 1, 2 en 3 (zie figuur (3.3) in hoofdstuk 3) geëxpandeerd naar het celvolume door het openen van kraan 3. Geadsorbeerde hoeveelheden waterstof worden berekend bij de drukken en na de equilibratietijden die staan weergegeven in tabel (4.1). De berekening vond plaats m.b.v. de volgende formule :

$$\text{Ads (ml STP)} = \frac{1}{\text{gewicht monster}} \times \frac{0,359}{T_k} (P_c V_c + P_e V_e - PV)$$

aantal expansies	druk in de cel na expansie in kPa	equilibratietijden in minuten
1	ca. 0,93	10
2	ca. 2,66	10
3	ca. 10,67	5
4	ca. 26,7	5
5	ca. 40,00	5
6	ca. 59,99	5
7	ca. 79,99	5
8	ca. 101,32	5

tabel 4.1

*Kondities bij meting van de adsorptie als functie van de waterstofdruk*

met  $P_c$  = druk voor de expansie in de cel

$V_c$  = celvolume, gekorrigeerd op het katalysatorvolume

$P_e$  = druk in expansievolume voor de expansie

$V_e$  = expansievolume

$P$  = druk na expansie in  $V$

$V = V_c + V_e$

Om te voorkomen dat ongewenste effecten in het begin van de curves ( $\text{ads (ml STP)} = f(P)$ ), als gevolg van het opwarmen van de kristallieten een rol gaan spelen, is als maat voor de omvang van de zwakke adsorptie genomen de adsorptietoename, die plaats vond bij een drukverhoging van 53,33 naar 101,32 kPa.

#### 4.4 Experimentele resultaten

##### 4.4.1 Waterstofadsorptie als functie van de tijd.

###### "De trage adsorptie"

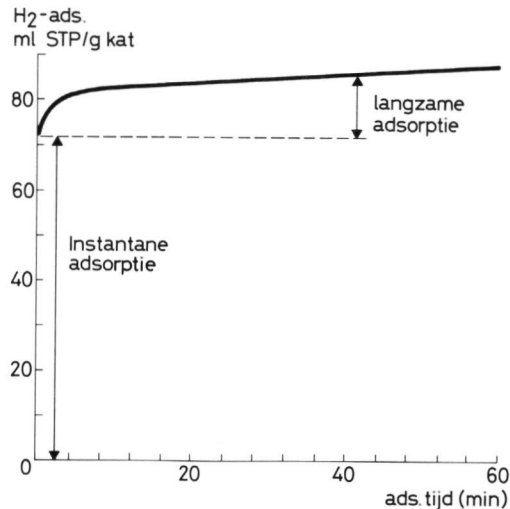
Wij zullen eerst het verloop van de adsorptie gedurende het eerste uur bekijken. In figuur (4.1) staat het verloop van de adsorptie als functie van de tijd gedurende het eerste uur na expansie, gemeten aan katalysator NZ 10 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,51 nm). In deze curve is de instantane (snelle) en langzame adsorptie weergegeven. De langzame adsorptie omvat zowel de trage adsorptie tot een uur na het tijdstip van expansie, als het eerder genoemde warmte-effekt op de adsorptie.

Stellen we voor alle katalysatoren de adsorptie na 60 minuten op 100 % dan krijgen we de verzamelfiguren, die staan weergegeven in de figuren (4.2) en (4.3). In figuur (4.4) staat de waterstofadsorptie als functie van de tijd op silica. In hoofdstuk 3 is aangegeven dat deze silica werd bereid door het nikkel van katalysator GK 0 ( $\delta_{\text{eff}}$  0,91 nm) op te lossen. Zoals we zien is het verloop van de curve door de spreiding van de punten zeer onzeker. Daar we het silica-oppervlak van de katalysatoren kennen (zie tabel (3.2) hoofdstuk 3) kunnen we corrigeren op de waterstofadsorptie op silica, zodat we de adsorptie, die op nikkel plaats vindt, overhouden.

$$\text{H}_2\text{-ads. op Ni}(f(\text{tijd})/\text{gr.kat}) = \text{H}_2\text{-ads op kat}(f(\text{tijd})/\text{gr.kat}) + \\ -\text{H}_2\text{-ads op SiO}_2 (f(\text{tijd})/\text{gr.kat})$$

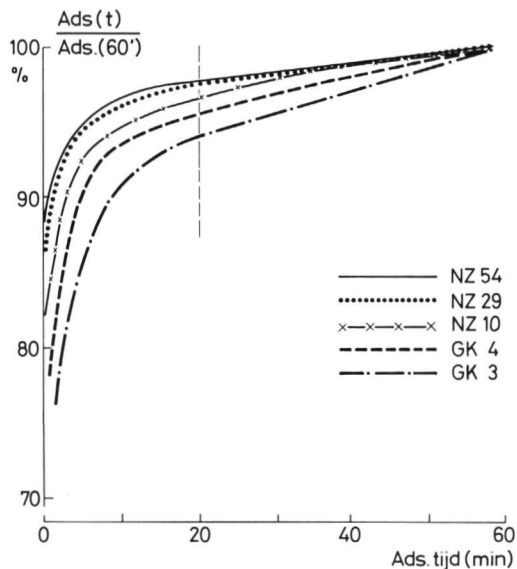
Deze berekening komt overeen met degene die toegepast werd bij het berekenen van de nikkeloppervlakken van de katalysatoren in hoofdstuk 3. Daarbij werd eveneens gecorrigeerd op de waterstofadsorptie op silica.

Erkend moet worden dat de correctie een grote mate van onzekerheid heeft, o.a. omdat het onmogelijk is exakt hetzelfde silica-oppervlak als aanwezig in de gereduceerde katalysator als referentie te gebruiken. In figuur (4.5) staan zowel de op silica



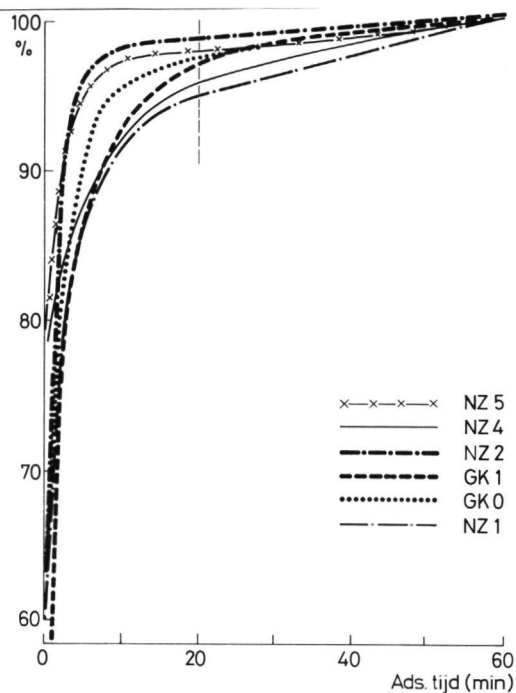
figuur 4.1

Waterstofadsorptie als functie van de tijd, gemeten aan katalysator NZ 10. De instantane adsorptie wordt in de tekst aangeduid als snel en sterkgebonden. De langzame adsorptie is de trage adsorptie gedurende het eerste uur.



figuur 4.2

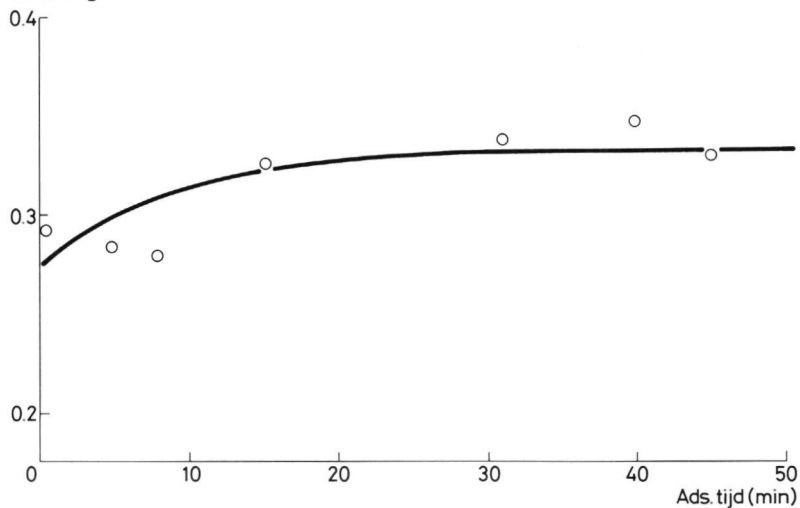
Waterstofadsorptie als functie van de tijd, gegeven als percentage van de adsorptie 60 min. na expansie voor de katalysatoren NZ54, NZ29, NZ10, GK4 en GK3



figuur 4.3

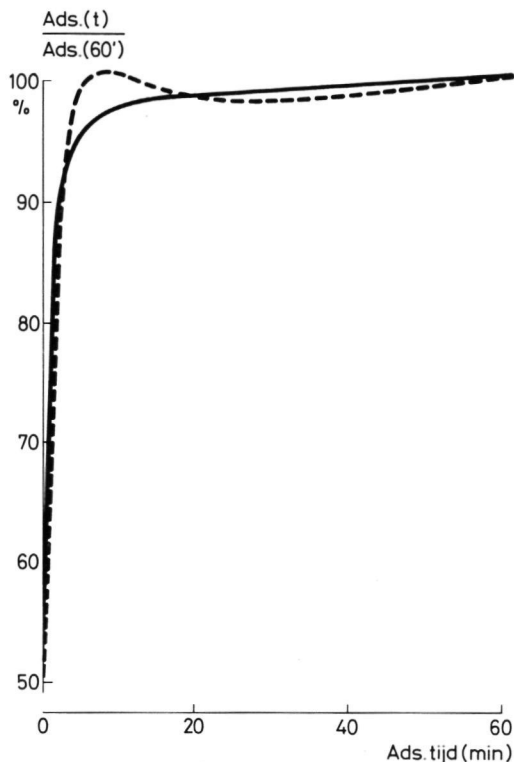
Waterstofadsorptie als functie van de tijd, gegeven als percentage van de adsorptie 60 min. na expansie voor de katalysatoren NZ5, NZ4, NZ2, GK1, GK0 en NZ1

H<sub>2</sub>-ads. op SiO<sub>2</sub>  
ml STP/g



figuur 4.4

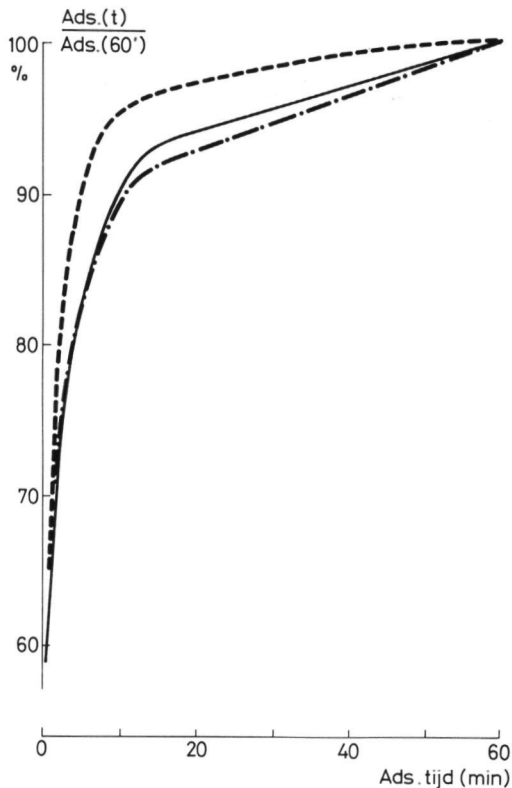
Waterstofadsorptie op silica als functie van de tijd.



figuur 4.5

Waterstofadsorptie als functie van de tijd op katalysator NZ 1 in procenten van de adsorptie na 60 min. — zonder correctie voor adsorptie op silica  
 ----- met correctie voor adsorptie op silica

als de niet op silica gecorrigeerde waterstofadsorptiecurven voor katalysator NZ 1 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,03 nm) weergegeven als functie van de tijd. Uit deze curven blijkt dat de vorm van de curve die de adsorptie op silica weergeeft, leidt tot een ongeloofwaardig verloop van de adsorptie op het nikkeloppervlak van katalysator NZ 1 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,03 nm). Bij de correctie op katalysatoren met een groter nikkeloppervlak beïnvloedt het adsorptiegedrag op silica het verloop van de curven veel minder. Zoals in hoofdstuk 3 ook al is aangegeven wordt er bij de correctie voor de waterstofadsorptie op silica van uitgegaan, dat het silica van verschillende katalysatoren eenzelfde waterstofadsorptiegedrag vertoont als de van nikkel ontdane katalysator GK 0 ( $\delta_{\text{eff}}$  0,91 nm). Dit zal naast



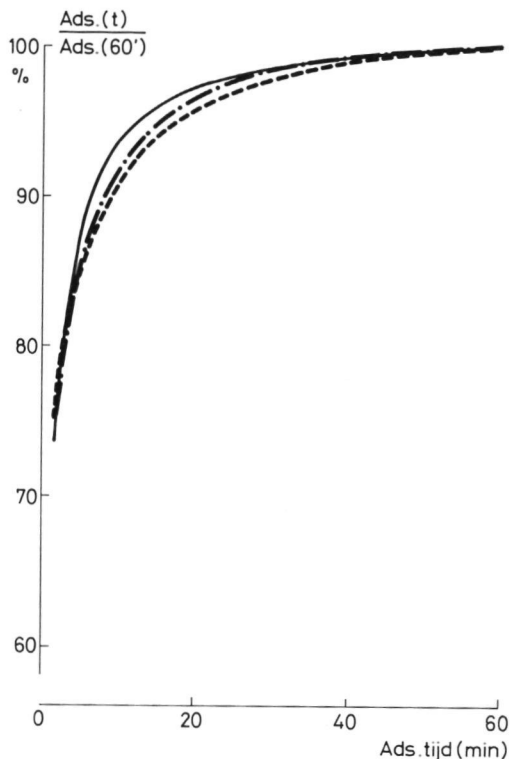
figuur 4.6

Invloed van de monstergrootte op het verloop van de waterstofadsorptie op katalysator GK 0, genormeerd op de adsorptie na 60 minuten.

---315 mg, —838 mg, -.-.-1262 mg.

het feit dat de adsorptiemetingen op silica, gezien de geringe adsorptiecapaciteit en de zwakke aard van de binding van het adsorbaat (zie hoofdstuk 5) niet al te nauwkeurig konden geschieden, de grootste aanleiding zijn geweest voor het vreemde verloop van de adsorptie/tijd-curve van katalysator NZ 1 ( $\delta_{eff} 1,03$  nm) na silicakorrektie. Om bovengenoemde redenen is alleen de totale hoeveelheid waterstof, die geadsorbeerd was 16 uur na het tijdstip van expansie, op adsorptie op silica gekorrigeerd, zodat het nikkeloppervlak berekend kon worden (tabel (3.2)). De kinetische curven (figuur (4.2) en figuur (4.3)) werden verder niet op adsorptie op silica gekorrigeerd, zodat hier naar het adsorptie-



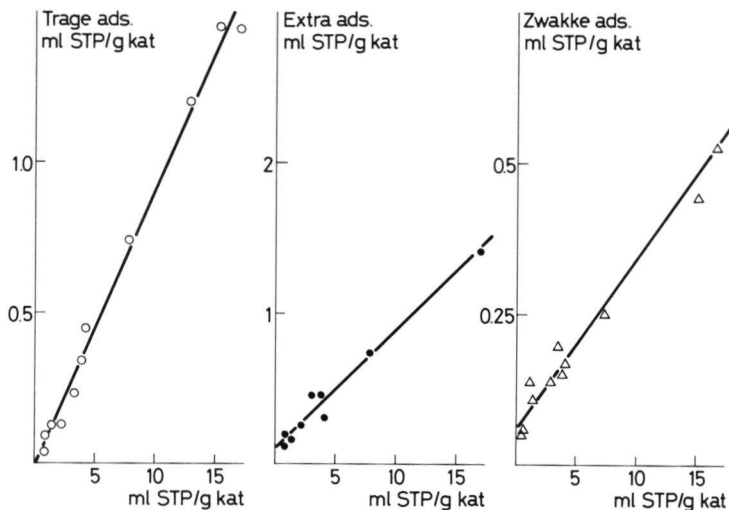


figuur 4.7

Invloed van de monstergrootte op het verloop van de waterstofadsorptie op katalysator GK 1, genormeerd op de adsorptie na 60 minuten.

— 266 mg, -.-.- 396 mg, ----- 795 mg

gedrag op de katalysator in zijn geheel wordt gekeken en niet alleen naar het adsorptiegedrag op nikkel. Ofschoon figuur (4.2) voor 5 katalysatoren een zekere regelmaat suggereert (bijv. na 10 minuten adsorptietijd), ontbreekt deze geheel bij de gegevens van de overige katalysatoren. Wij moeten dan ook concluderen, dat er geen verband bestaat tussen het verloop van de waterstofadsorptiecurven gedurende het eerste uur enerzijds en het Ni % of de gemiddelde kristallietgrootte anderzijds. Korrektie op silica brengt hierin geen verandering. In hoofdstuk 3 hebben we gezien dat de bereikte reductiegraad bij reductie onder overigens gestandaardiseerde condities varieert met de grootte van het monster van een katalysator. Dit blijkt ook met de vorm van de adsorptie-



figuur 4.8

Trage, extra en zwakke adsorptie als functie van de monolaagadsorptie voor 11 katalysatoren. a. Trage ads. b. Extra ads. c. Zwakke ads.

curve het geval te zijn.

Aan de hand van figuur (4.6) kunnen we zien, dat voor katalysator GK 0 ( $\delta_{\text{eff}}$  0,91 nm) de "langzame" adsorptie bij een toenemend gewicht aan monster een grotere rol speelt. Katalysator NZ 1 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,03 nm) geeft een zelfde beeld te zien. Bij de katalysatoren GK 4 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,07 nm) en GK 1 ( $\delta_{\text{eff}}$  0,97 nm) is dit effect veel minder sterk aanwezig. Waterstofadsorptiecurven van katalysator GK 1 ( $\delta_{\text{eff}}$  0,97 nm) staan ter illustratie hiervan weergegeven in figuur (4.7). In de verzamelfiguren (4.2) en (4.3) staan dan ook adsorptiecurven weergegeven die zijn opgenomen aan monsters van ongeveer 350 mgr (of minder). Samenvattend kunnen we stellen dat het verloop van de adsorptie met de tijd gedurende het eerste uur na expansie geen bruikbare maat oplevert voor een adsorptievorm, die korreleert met andere grootheden van de katalysator.

Bekijken we dan nu het verdere verloop van de adsorptiecurve. In § 4.3.2 is reeds vermeld dat als arbitrair gedefinieerde maat voor de trage adsorptie is genomen de adsorptie

katalysator	gewicht monster mgr	$\frac{\text{ads. (1-16 uur)}}{\text{ads. (tot 16 uur)}}$ %
GK 0	351,0	1,72
	838,05	6,09
	1263,9	11,03
NZ 1	363,4	4,9
	1064,5	7,5
GK 1	256,5	4,16
	396,3	6,71
	794,8	6,32

tabel 4.2

Kat. no.	Langzame ads. (10 → 60 min)		Trage ads. (1 → 16 uur)		Langz.+Trage ads. 10 min. → 16 uur	$S_{\text{SiO}_2}/S_{\text{Ni}}$	RG %
	abs.	rel.	abs.	rel.	rel.		
GK 0	0.013	4.4	0.015	4.9	9.3	96	56
NZ 1	0.050	1.8	0.047	1.7	3.5	91	57
GK 1	0.097	6.7	0.061	4.2	10.9	45	57.4
NZ 2	0.182	8.2	0.062	2.8	11.0	27	62.1
GK 3	0.298	8.9	0.114	3.4	12.3	18	65.9
GK 4	0.230	6.1	0.166	4.4	10.5	15	70.4
NZ 4	0.315	6.8	0.602	13.0	19.8	18	67.5
NZ 5	0.109	2.6	0.217	5.2	7.8	13	72.3
NZ 10	0.398	5.1	0.367	4.7	9.8	7	84.5
NZ 29	0.643	3.8	0.812	4.8	8.6	3.5	87.0
NZ 54	0.490	3.2	0.812	5.3	8.5	1.2	90.2
Gem.		5.2		4.9	10.2		
Kolom	1	2	3	4	5	6	7
Kolommen 1 en 3 in mlSTP/gr.kat, Kolommen 2, 4, 5 in % van de ads. na 16 uur, Kolom 6 dimensieloos							

tabel 4.3

Langzame (tussen 10 en 60 min) en trage (tussen 1 en 16 uur) adsorptie van waterstof op nikkelkatalysatoren (zonder  $\text{SiO}_2$ -correctie).

tussen 1 en 16 uur na het tijdstip van expansie. Daarin zijn monsteropwarmingseffekten zeker te verwaarlozen. Ook deze trage adsorptie is, evenals de adsorptiebijdrage tussen 10 en 60 minuten, afhankelijk van de monstergrootte, zoals blijkt uit tabel (4.2). Daarom zijn in de hieronder genoemde figuren en tabellen betreffende de "trage" adsorptie (adsorptie (1-16 uur)) alleen metingen aan kleine monsters opgenomen.

In figuur (4.8a) is de trage adsorptie uitgezet tegen de totale adsorptie na 16 uur.

Op silica werd geen "trage" adsorptie in de zin zoals hierboven gedefinieerd waargenomen. We zien in grafiek (4.8a) dat de "trage" adsorptie, zoals gedefinieerd, rechtevenredig is met het nikkeloppervlak van de katalysator. Dit zou suggereren dat de meting van de trage adsorptie ons geen nieuwe interessante informatie verschaft. De figuur verhuult echter misschien interessante verschillen tussen de katalysatoren. Daarom is in tabel (4.3) de trage adsorptie als percentage van de totale waterstofadsorptie tot 16 uur na het tijdstip van expansie weergegeven. In dezelfde tabel zijn ook de eerder verkregen resultaten uit het verloop van de adsorptie gedurende het eerste uur, n.l. de toename van de adsorptie tussen 10 en 60 minuten gegeven. Uitgezonderd katalysator NZ 4, die als dragermateriaal een andere vorm van silica bezat, n.l. sorbsil in plaats van aerosil, liggen deze waarden alle rond de 5 %. Er is kennelijk geen samenhang met de kristallietgrootte, die in de reeks met een faktor 4 ( $\delta$ ) resp. 7 ( $\delta^*$ ) varieert.

Deze "langzame" vormen van waterstofadsorptie lijken ook niet te korreleren met de verhouding  $S_{\text{SiO}_2}/S_{\text{Ni}}$ , die we als een parameter hanteren welke in samenhang met de langzame en trage adsorptie de eventuele oxidatie zou kunnen signaleren. Terwijl deze parameter met een faktor 80 varieert binnen de reeks, is er geen systematische variatie in de langzame vormen van waterstofadsorptie (zie tabel (4.3)). Wij moeten dus konkluderen, dat noch de "langzame" (10 - 60 min) noch de "trage" (1 - 16 uur) waterstofadsorptie voor het hier beoogde doel, een verdere karakterisering van de aard van het nikkeloppervlak, interessante parameters zijn.

In het vorige hoofdstuk is de gedachte geformuleerd, dat

het ongereduceerde deel van het nikkel in de katalysatoren te identificeren zou zijn met het ongereduceerd gebleven silicaat, waarvan we ons voorstellen dat het als een lijmlaag de verbinding tussen nikkelkristallieten en drager vormt. Goed gereduceerde katalysatoren (kleine monsters) laten geen korrelatie tussen reductiegraad en trage gebonden waterstof zien. Bij slecht gereduceerde katalysatoren (grote monsters) zou deze korrelatie wel aanwezig kunnen zijn.

Bij katalysatoren met een laag nikkelgehalte en een klein nikkeloppervlak is niet alleen de totale waterstofadsorptiecapaciteit gering. De trage adsorptie, die daar slechts ongeveer 5 % van uitmaakt, omvat een nog veel kleinere hoeveelheid waterstof (zie tabel 4.3), zodat de nauwkeurigheid waarmee gemeten kon worden niet groot is.

#### 4.4.2 "Extra waterstofadsorptie" bij afkoelen tot $-80^{\circ}\text{C}$

In tabel (4.3) staat de extra adsorptie die optreedt als we de katalysator na 16 uur adsorberen bij  $20^{\circ}\text{C}$  in waterstof atmosfeer afkoelen naar  $-80^{\circ}\text{C}$ . We zien dat deze extra adsorptie ook op silica optreedt. Kaspersma<sup>18</sup> nam iets dergelijks waar op silica. Door de extra adsorptie op de katalysator op dezelfde wijze als bij het berekenen van  $S_{\text{kat}}$  te corrigeren op de extra adsorptie op silica, kunnen we berekenen wat er als gevolg van het afkoelen extra op nikkel adsorbeert. Ook hier geldt weer het bezwaar dat er bij de correctie vanuit wordt gegaan, dat alle katalysatoren een silica-oppervlak bezitten dat zich hetzelfde gedraagt t.o.v. deze vorm van adsorptie.

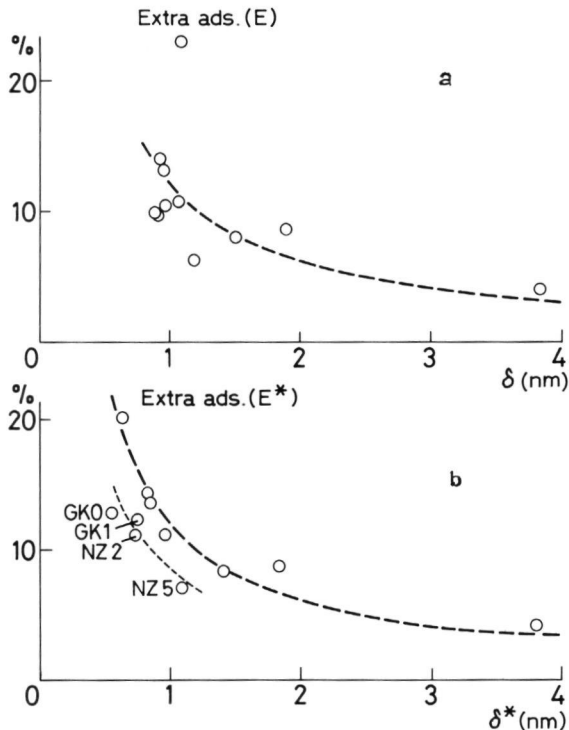
In verband met de onzekerheden in de kwantificering van de silicakorrectie zijn in tabel (4.4) ook de niet voor adsorptie op silica gecorrigeerde waarden gegeven. Tevens zijn aangegeven de verhouding  $S_{\text{SiO}_2}/S_{\text{Ni}}$  en de reductiegraad RG als mogelijk belangrijke parameters. In figuur (4.8b) is de extra adsorptie op nikkel uitgezet tegen de monolaagadsorptie ( $20^{\circ}\text{C}$ , 16 hr, 101.32 kPa). Ook hier zien we dat er een lineair verband bestaat tussen de "extra adsorptie" en de "monolaagadsorptie" met uitzondering van katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm). In figuur (4.9) is de extra adsorptie op het nikkeloppervlak als percentage van de adsorptie

Kat. no.	$\delta_{\text{eff}}$ nm	$\delta_{\text{eff}}^*$ nm	extra ads. op kat.		extra ads. op Ni		$S_{\text{SiO}_2}/S_{\text{Ni}}$	RG %
			abs*	rel*	abs	rel		
GK 0	0,91	0,55	0,11	9,7	0,05	12,9	96	56
NZ 1	1,09	0,64	0,20	23,0	0,14	19,3	91	57
GK 1	0,97	0,75	0,18	10,4	0,12	12,1	45	57,4
NZ 2	0,89	0,74	0,25	9,8	0,18	11,3	27	62,1
GK 3	0,96	0,85	0,45	13,0	0,38	13,6	18	65,9
GK 4	1,07	0,96	0,44	10,6	0,37	11,3	15	70,4
NZ 4	0,93	0,83	0,66	13,9	0,57	14,4	18	67,5
NZ 5	1,20	1,09	0,30	6,2	0,24	7,0	13	72,3
NZ 10	1,51	1,41	0,66	8,0	0,59	8,4	7	84,5
NZ 29	1,89	1,84	1,47	8,5	1,40	8,7	3,5	87,0
NZ 54	3,84	3,81	0,62	4,0	0,60	4,1	1,2	90,2
SiO <sub>2</sub>	-	-	0,06	-	-	-	-	-
Kolom	1	2	3	4	5	6	7	8
Kolommen 1, 3, 4 zonder silica-korrektie; 2, 5, 6 met silica-korrektie; 3 en 5 in mlSTP/gr.kat; 4 en 6 in % van ads na 16 uur bij 20°C								

tabel 4.4

Extra adsorptie (-80°C) van waterstof op de katalysator

bij volledige oppervlaktebedekking uitgezet tegen de effectieve kristallietgrootte  $\delta_{\text{eff}}$ , gecorrigeerd voor adsorptie op silica. In figuur (4.9b) zijn de overeenkomstige grootheden zonder silicakorrektie uitgezet. In § 4.2 hebben we gezien dat we ons voorstellen dat mogelijke adsorptie van waterstof op resten antigoriet, de lijmlaag onder de nikkelkristallieten, alleen kan plaatsvinden op de periferie daarvan. Op de mogelijkheid dat deze vorm van adsorptie geïdentificeerd kan worden als extra adsorptie komen we in de discussie (§ 4.5) terug.



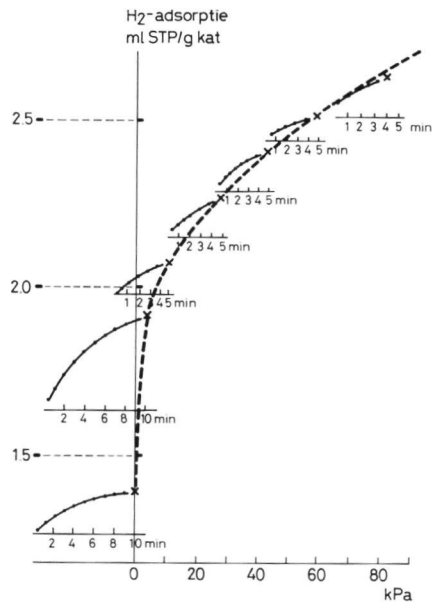
figuur 4.9

Percentage extra adsorptie als functie van de effectieve kristallietgrootte  
a. met toepassing van SiO<sub>2</sub>-correctie b. zonder correctie.

#### 4.4.3 Waterstofadsorptie als functie van de druk.

"De zwakke adsorptie"

In figuur 4.10 is voor katalysator GK 3 ( $\delta_{\text{eff}}$  0,96 nm) te zien hoe de adsorptie van waterstof verloopt als functie van de adsorptiedruk. In deze grafiek is tevens aangegeven hoe het adsorptiegedrag is tijdens de equilibratieperioden. Voor de eerste twee meetpunten is een equilibratieperiode van 10 minuten aangehouden. Bij deze expansies zal relatief gezien veel van de sterk gebonden waterstof geadsorbeerd worden, zodat een eventueel warmte-effekt op de adsorptie hier een belangrijker rol zal kunnen spelen dan bij de andere meetpunten. Voor de overige



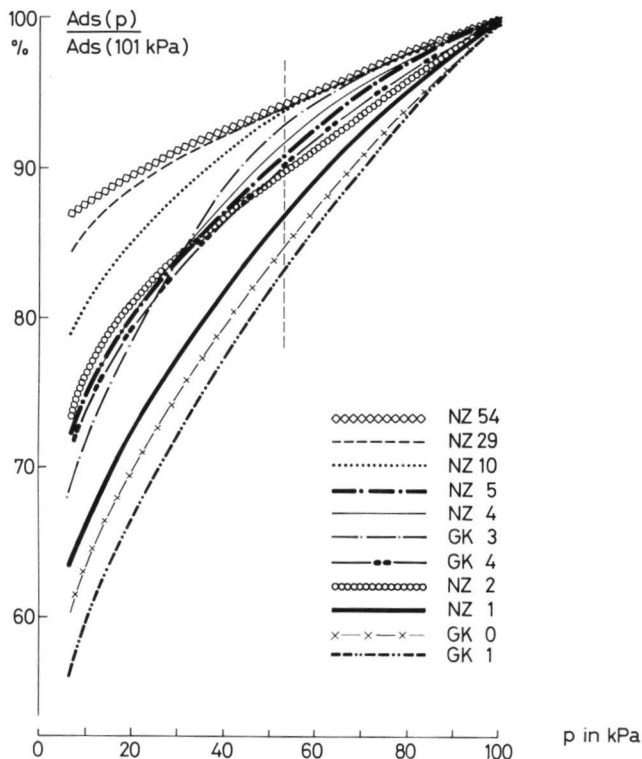
figuur 4.10

Waterstofadsorptie op katalysator GK 3 als functie van waterstofdruk en tijd. — ads. als  $f(\text{tijd})$ , ---- ads. als  $f(\text{druk})$ .

punten is dan ook een equilibratieperiode van 5 minuten aangehouden. Uit het verloop van de adsorptie tijdens de equilibratieperiodes blijkt dat de adsorptie zijn evenwicht nog niet bereikt heeft als de volgende expansie al wordt uitgevoerd. Strikt genomen meten wij dus geen adsorptie-evenwichtsisothermen. Daarvoor zouden veel langere equilibratieperiodes vereist zijn. Door de pseudo-isothermen met een voor alle katalysatoren gelijk gestandaardiseerd meetregime uit te voeren kunnen wij deze curven, die de waterstofadsorptie als functie van de adsorptiedruk weergeven voor de verschillende katalysatoren, toch met elkaar vergelijken, zoals in figuur (4.11) gebeurt. Wij mogen verwachten dat de verschillen tussen de curven reële verschillen tussen de katalysatoren reflecteren.

In figuur (4.11) is de relatieve adsorptie weergegeven als functie van de adsorptiedruk voor de katalysatoren uit de reeks door de adsorptie bij 101,32 kPa gelijk aan 100 % te stellen.





figuur 4.11

Waterstofadsorptie als functie van de druk, genormeerd op de adsorptie bij 101,3 kPa voor de katalysatoren.

We zien een toename van de zwakke adsorptie gaande van katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) naar katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm). Vervolgens komt de groep met katalysatoren die een nikkelpercentage van rond de 4 % hebben. De katalysatoren met het laagste nikkelpercentage (GK 1 ( $\delta_{\text{eff}}$  0,97 nm), GK 0 ( $\delta_{\text{eff}}$  0,91 nm) en NZ 1 ( $\delta_{\text{eff}}$  0,03 nm)) blijken nog meer zwak gebonden waterstof te bezitten. Als maat voor de omvang van de zwakke adsorptie is gekozen de adsorptie tussen 53,33 en 101,32 kPa. De hoeveelheden "zwak" gebonden waterstof, zo gedefinieerd, staan voor de verschillende katalysatoren weergegeven in tabel (4.5). In figuur (4.8c) zien we dat de "zwakke adsorptie", evenals de "trage" en de "extra adsorptie" nagenoeg evenredig is met de "monolaag-adsorptie" (16h, 20°C, 101,3 kPa). Dit zou suggereren dat de "zwakke adsorptie" een

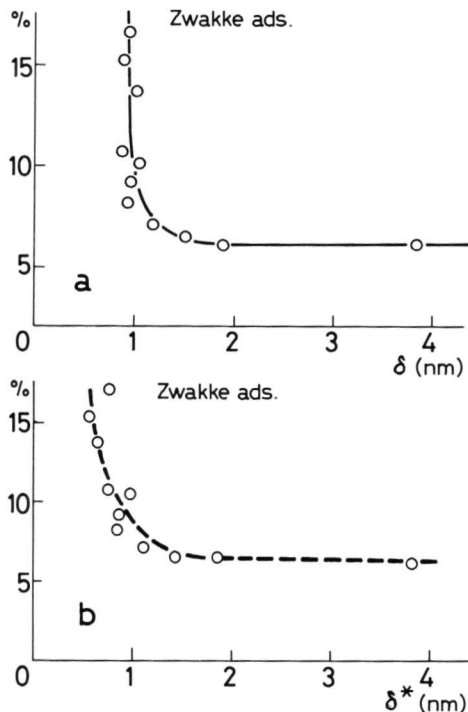
Kat. no.	$\delta_{\text{eff}}$ nm	$\delta_{\text{eff}}^*$ nm	Zwakke adsorptie		$S_{\text{SiO}_2}/S_{\text{Ni}}$	RG
			abs	rel		
GK 0	0,91	0,55	0,106	15,3	96	56
NZ 1	1,09	0,64	0,115	13,6	91	57
GK 1	0,97	0,75	0,276	17,0	45	57,4
NZ 2	0,89	0,74	0,211	10,7	27	62,1
GK 3	0,96	0,85	0,304	9,1	18	65,9
GK 4	1,07	0,96	0,390	10,0	15	70,4
NZ 4	0,93	0,83	0,337	8,2	18	67,5
NZ 5	1,20	1,09	0,297	7,0	13	72,3
NZ 10	1,51	1,41	0,495	6,4	7	84,5
NZ 29	1,89	1,84	1,130	6,4	3,5	87,0
NZ 54	3,84	3,81	0,872	6,1	1,2	90,2
Kolom	1	2	3	4	5	6
Kolom 1 en 2 in nm, 4 en 6 in %. Kolom 3 in mlSTP/gr.kat						

tabel 4.5

*Zwakke adsorptie van waterstof op de nikkelkatalysatoren.*

vaste fraktie zou zijn van de monolaag voor alle katalysatoren, m.a.w. dat de vorm van de isotherm voor alle katalysatoren gelijk is. Uit figuur (4.11) bleek al dat dit niet het geval is.

De presentatie van figuur (4.8) kan misschien interessante verschillen gemakkelijk verhullen. Daarom is de zwakke adsorptie berekend als percentage van de monolaag-adsorptie en weergegeven in tabel (4.5). Deze waarden zijn uitgezet tegen de effectieve kristallietgrootte  $\delta_{\text{eff}}$  in figuur (4.12a). Deze grafiek laat een zeer steile toename zien van de zwakke adsorptie in het gebied van de zeer kleine nikkelkristallieten. In figuur (4.12b) is het percentage zwakke adsorptie uitgezet tegen  $\delta_{\text{eff}}^*$  de kristallietgrootte berekend zonder toepassing van silicakorrektie. Op de interpretatie van deze gegevens zullen wij ingaan in de volgende paragraaf.



figuur 4.12

Percentage zwakke adsorptie als functie van de effectieve kristalliet-grootte. a. met silicakorrektie b. zonder silicakorrektie

#### 4.4.4 Samenvatting van experimentele gegevens

##### 1. Adsorptie als functie van de tijd; de "trage adsorptie".

- Het grootste gedeelte van de adsorptie - ca 90 % - vindt plaats binnen 10 minuten na introductie van waterstof in het adsorptievat. In de volgende 50 minuten stijgt dit percentage tot ongeveer 95 %. Na nog 15 uur is dit gestegen tot 100 % (adsorptie bij 20°C, 101,3 kPa na 16 uur is arbitrair gedefinieerd als 100 %. Dan wordt het nikkelmetaaloppervlak geacht volledig bezet te zijn).

Noch de "langzame" (10 - 60 min), noch de "trage" (1 - 16 uur)

adsorptie variëren systematisch binnen de reeks katalysatoren.

Tegen de verwachting in is er geen korrelatie tussen het percentage trage adsorptie en de verhouding tussen silica-oppervlak en nikkeloppervlak. Deze werd verwacht mede bepalend te zijn voor nikkeloppervlakte-oxidatie door van het silica afkomstig water tijdens het afpompen.

- Het percentage trage adsorptie stijgt niet met afnemend kristallietgrootte.
- Slecht gereduceerde katalysatoren (grote monsters) blijken meer traag bindende waterstof te adsorberen dan goed gereduceerde katalysatoren (kleine monsters).

2. Extra adsorptie bij afkoelen naar  $-80^{\circ}\text{C}$  na adsorptie gedurende 16 uur bij  $20^{\circ}\text{C}$  en 101,3 kPa.

- De extra adsorptie is gemiddeld ongeveer 10 % van de monolaag-capaciteit. Het percentage stijgt globaal met afnemende kristallietgrootte.

3. Zwakke adsorptie - toename van de adsorptie van 53,3 kPa naar 101,3 kPa.

- Ook deze partiële waterstofadsorptie is gemiddeld ca 10 % van de monolaag-capaciteit. Er zijn echter systematische verschillen: er is een tendens dat het percentage zwakke adsorptie toeneemt met afnemende kristallietgrootte.

#### 4.5 Diskussie en konklusies

Het is zinvol allereerst een opmerking van meer algemene strekking te maken. Aannemende dat bij de meettemperatuur evenwicht bereikt wordt, kan gesteld worden dat de sterkst bindende plaatsen, oppervlakte-atomen van lage coördinatie, het snelst en reeds bij zeer lage drukken bezet zullen worden. Ze hebben een hoge sticking coëfficiënt. De op onze afdeling aanwezige adsorptie-apparatuur is weinig geschikt voor metingen bij zeer lage

evenwichtsdrukken en zeer snelle adsorpties kunnen ook niet gevolgd worden.

De keuze van deze meetmethoden was in eerste instantie geïnspireerd door bevindingen van Oelderik et al<sup>19</sup> dat de specifieke aktiviteit van een reeks platina-katalysatoren voor hydrogenering van benzeen te korreleren bleek met een zeer zwakke vorm van waterstofadsorptie, die gemeten werd door middel van Temperatuur Geprogrammeerde Desorptie. In tweede instantie werd inspiratie gevonden in de ideeën van Schuit et al<sup>13</sup> dat langzame adsorptie veroorzaakt zou worden door oppervlakte-oxidatie, het gevolg van migratie van water van de drager naar het nikkeloppervlak gedurende afpompen bij hoge temperatuur voor de adsorptiemeting. Erkend moet worden dat onvermijdelijk in de drie vormen van waterstofadsorptie, die in dit hoofdstuk arbitrair gedefinieerd werden op basis van een meetmethode een zekere mate van overlap zal zijn, zeker in de aard van de optredende bindingen, ten dele ook in de betrokken kwantiteiten. De in dit hoofdstuk beschreven metingen betreffen de bovenste 10 % van de oppervlaktebezetting.

#### 4.5.1 Langzame, c.q. trage waterstofadsorptie

Trage waterstofadsorptie kan in principe aan een aantal oorzaken worden toegeschreven :

- Adsorptie met een aktiveringsenergie (lage sticking coëfficiënt)

Het is bekend dat op een heterogeen oppervlak adsorptie op sterk bindende plaatsen zonder aktiveringsenergie verloopt, terwijl bij hogere bezetting - en wij spreken hier over bezettingsgraden boven 80 % - wel een aktiveringsenergie in het spel is.

- Verontreinigingen op het oppervlak

Als zodanig kan oppervlakte-oxide, ontstaan bij afpompen, een rol spelen. Adsorptie zou kunnen plaats vinden op zuurstof, zoals aangenomen door Schuit et al<sup>13</sup> of op ermee geassocieerd  $\text{Ni}^{2+}$ , zoals aangenomen door De Boer<sup>14</sup>. In ieder geval kunnen deze processen een belangrijke

aktiveringsenergie vergen. Eventueel zou ook adsorptie op nulwaardig nikkel, naburig aan geoxideerd nikkel op het oppervlak, een trager geactiveerd proces kunnen zijn<sup>45</sup>. Restsilicaat - de lijmlaag - kan ook in deze context een rol spelen.

- Herverdeling of migratie over het oppervlak

Bij adsorptie van molekulen, die aan het oppervlak dissociëren in n-deeltjes moeten steeds n-naburige sites beschikbaar zijn voor het adsorptieproces. Bij hoge bezettingsgraad daalt de adsorptiesnelheid ook om deze reden. Langzame en trage adsorptie moeten echter als gevolg van de hoge beweeglijkheid van geadsorbeerde waterstof worden toegeschreven aan andere processen dan het vormen van clusters van n-sites. Wij denken eerder aan langzame migratie in smalle poriën (eventueel met geblokkeerde openingen), penetratie in defekten vlak onder het oppervlak en processen zoals bij TPD-metingen vermeld aan het (110)-vlak ( $\beta 3$ -toestand), e.d.

- Combinatie van de migratie en oppervlaktereductie

Het is waarschijnlijk dat geadsorbeerde waterstof via adsorptie op onvergiftigde zeer actieve sites "binnenkomt" en vervolgens migreert naar plaatsen waar adsorptie direkt uit de gasfase een zeer grote aktiveringsenergie vergt. Dit proces wordt ook aangenomen bij reductie van nikkeloxide die autokatalytisch is. De kwantiteit van deze trage adsorptie blijft dan gekoppeld aan deze zwak- c.q. traagbindende plaatsen, bijv. oppervlakte-oxide.

- Oplossen van waterstof in nikkelmetaal.

Deze oplosbaarheid is zeer gering en schijnt slechts bij hogere temperaturen te kunnen verlopen.

Wij hebben waargenomen dat het percentage "trage adsorptie" noch met een dalende effectieve kristallietgrootte, noch met een kleiner wordend nikkeloppervlak of met een toename van  $S_{SiO_2}/S_{Ni}$  korreleert, zodat een relatie tussen "trage adsorptie" en adsorptie op het geoxideerd nikkeloppervlak of adsorptie op nikkelsilicaat niet kon worden aangetoond met de hier toegepaste criteria.

De bevindingen dat met toenemende monstergrootte de procentuele langzame waterstofadsorptie toeneemt (figuur (4.6)) wijst er wel op dat de traagheid van de adsorptie geassocieerd is met gedeeltelijke oppervlakte-oxidatie of met adsorptie op nikkelsilicaat. Immers, met een groter monster is de hoeveelheid waterstof, die bij reductie door het katalysatorbed passeert, kleiner per eenheid te reduceren nikkel, enerzijds door een grotere stromingsweerstand van het bed, anderzijds door een grotere hoeveelheid te reduceren nikkel. Als gevolg daarvan zal de water- en hydroxyl-bezetting van het silicaoppervlak groter blijven, hetgeen zich wrekt door verhoogde nikkeloppervlakte-oxidatie bij het afpompen.

Indien het ongereduceerde nikkel voor de reductie uit nikkelsilicaat bestaat, dan zal, naarmate de reductie onvollediger geweest is, meer silicaat achterblijven. De katalysatoren kunnen echter in ongereduceerde toestand ook uit meerdere lagen  $\text{Ni(OH)}_2$  bestaan, die via een nikkelsilicatenlijmlaag aan het silica gebonden zijn. Bij een dergelijke structuur van de ongereduceerde katalysator zou men na een slechte reductie verwachten  $\text{NiO}$  aan te treffen.  $\text{NiO}$  wordt echter in tegenstelling tot nikkelsilicaat veel gemakkelijker gereduceerd bij de gebruikte reductietemperatuur. Een belangrijke afwijking vertoont katalysator NZ 4, waar de trage waterstofadsorptie significant groter is dan voor de overige katalysatoren. Voor deze katalysatoren werd een andere vorm van silica, Sorbsil in plaats van Aerosil, gebruikt. Het  $\text{SiO}_2$ -oppervlak is groter ofschoon niet erg veel groter (zie tabel (3.5)). Het is echter mogelijk dat bij deze katalysator de poriënstructuur ongunstiger is voor waterafvoer en migratie dan die van de overige katalysatoren.

De observatie van Van Meerten dat bij trage waterstofadsorptie wel verlaging van magnetisatie optreedt, ofschoon geringer dan voor de voorafgaande waterstofadsorptie, wijst erop dat een deel van de trage adsorptie plaats vindt op  $\text{Ni}^0$ -oppervlakte-atomen. TPD-metingen (zie § 5.5) laten zien dat trage adsorptie leidt tot een toename van de waterstofdesorptie over het gehele temperatuurgebied (220 k tot 680 k). De trage adsorptie is dus niet verbonden met een bepaald type waterstof, gekarakteriseerd door een enkele waarde voor de adsorptiewarmte. De waterstof die bij

bovengenoemde TPD-spectra desorbeert is met betrekking tot de in dit hoofdstuk besproken fraktionele adsorpties sterk gebonden. Op grond van deze waarnemingen lijkt het niet onmogelijk dat een deel van de trage adsorptie het gevolg is van migratie naar moeilijk bereikbare plaatsen op het oppervlak. Adsorptie op  $\text{Ni}^0$ -oppervlakte-atomen gehinderd door de nabijheid van zuurstof of andere ionen zou ook aanleiding kunnen geven tot trage adsorptie. Bovengenoemde waterstofadsorpties zouden dan verantwoordelijk zijn voor de afname van de magnetisatie. Het overige deel van de trage adsorptie zou kunnen plaatsvinden op niet gereduceerd nikkel.

Samenvattend kunnen we stellen dat trage adsorptie zo langzaam kan zijn vanwege een aktiveringsbarrière. Deze adsorptie mag verwacht worden bij de aanwezigheid van zuurstof, nikkelionen, etc. op nikkel of in de lijmlaag. Migratie naar moeilijk bereikbare plaatsen kan niet worden uitgesloten.

Bij het bepalen van het nikkeloppervlak is aangenomen dat het oppervlak volledig bedekt is na 16 uur adsorberen bij  $20^{\circ}\text{C}$  en een druk van 101,32 kPa. Het feit dat bij de bepaling van het nikkeloppervlak wellicht te veel trage adsorptie is meegenomen, kan gezien de geringe hoeveelheden trage adsorptie en de onafhankelijkheid van de kristallietstructuur slechts zeer geringe fouten tot gevolg hebben als de katalysatoren onder optimale omstandigheden gereduceerd zijn. Trage adsorptie, die het gevolg is van adsorptie op oppervlakte-oxiden, ontstaan bij het afpompen na de reductie of van van migratie hoort in principe meegenomen te worden bij de bepaling van de monolaagbedekking. Aangezien bij aktiviteitsmetingen, zoals in hoofdstuk 6 besproken zal worden, de katalysator na reductie niet wordt afgepompt, moet verwacht worden dat de totale hoeveelheden trage waterstofadsorptie niet korreleren met het katalytisch gedrag.

Wij kunnen nog twee konklusies trekken van pragmatische aard voor toekomstig onderzoek :

- gegeven het feit dat de toename van de adsorptie tussen 1 en 16 uur slechts 5 % is (met geringe variatie) zou voor oppervlaktemeting aan goed gereduceerde katalysatoren volstaan kunnen worden met de meting na 1 uur te vermenigvuldigen met 100/95. De equilibratietijd zou zelfs terug-



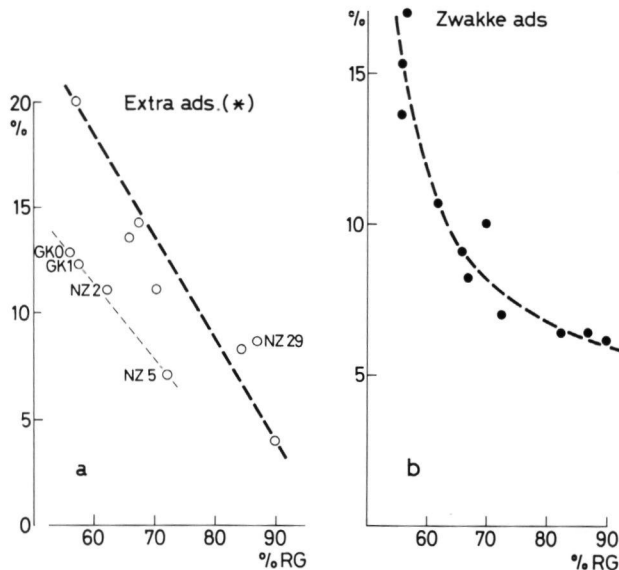
- gebracht kunnen worden naar 10 minuten door het resultaat te vermenigvuldigen met 10/9. Althans binnen deze reeks zeer gelijksoortige katalysatoren zou met deze methode een nauwelijks afwijkend resultaat verkregen zijn.
- Het verdient aanbeveling een nog rigoureuzer standaardisatie aan te brengen in de reductieprocedure. Daarmee zouden waarschijnlijk nu nog opgetreden onkontroleerbare onregelmatigheden in de meetresultaten verder verkleind kunnen worden.

#### 4.5.2 "Zwakke" waterstofadsorptie

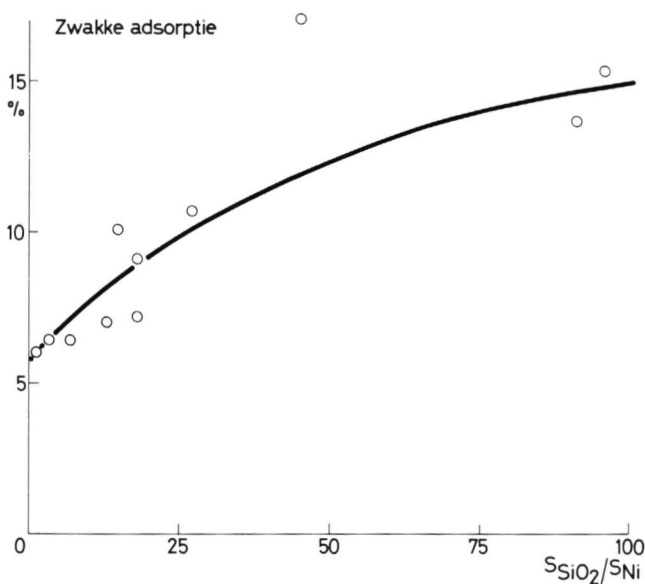
Uit de literatuur zijn minstens twee types vermelding van zwakke vormen van waterstofadsorptie bekend :

- C-type-adsorptie, als waargenomen door Dowden<sup>5</sup>. Deze adsorptie vindt plaats bij 80<sup>0</sup>K, wat veel lager is dan de temperatuur van 293<sup>0</sup>K, die bij de hier te bespreken metingen gebruikt is.
- "Sterke" adsorptie, die als gevolg van adsorbaat-adsorbaat-interactie zwakker gebonden wordt bij hoge oppervlakte-bezetting.

Gegeven het verloop in de tijd (zie figuur (4.10)) van de stappen in de adsorptie, die we hier als "zwak" (dus boven een druk van 53,3 kPa) aanmerken, moet deze adsorptie ook als langzaam gekenschetst worden en het is daarom waarschijnlijk, dat er een aktiveringsenergie in het spel is. Monsteropwarming behoeft hier niet als komplikatie gevreesd te worden. Het heeft dus zin voor de "zwakke adsorptie" naar korrelaties met dezelfde grootheden te kijken als we al voor de trage adsorptie deden. Om onduidelijke redenen blijken die voor de "zwakke adsorptie" aanmerkelijk positiever uit te vallen :



figuur 4.13  
 Percentages extra- en zwakke waterstofadsorptie als functie van de reductiegraad. a. Extra adsorptie b. Zwakke adsorptie.



figuur 4.14  
 Percentage zwakke adsorptie als functie van de verhouding tussen silica- en nikkel-oppervlak.

- Reduktiegraad

Deze kan, zoals in het vorige hoofdstuk besproken, als indicatie van ongereduceerd gebleven silicaat en eventueel oxide worden aangemerkt. Figuur (4.13b) laat zien dat de zwakke adsorptie duidelijk gekorreleerd is met de reductiegraad, in de zin dat het percentage zwakke adsorptie hoger is naarmate meer nikkel ongereduceerd is gebleven.

- De verhouding van silica- en nikkeloppervlak

Deze parameter hebben we geïntroduceerd als een index voor het gevaar van oppervlakte-oxidatie gedurende afpompen vóór de adsorptie. Ook met deze parameter vinden we een correlatie, zij het met grotere spreiding, figuur (4.14).

Het is interessant dat de curven van de figuren (4.13b) en (4.14) beide konvergeren naar ruim 5 % "zwakke adsorptie" bij resp. volledige reductie en geen silica-oppervlak als waterreservoir. Dit bevestigt de reeds eerder uitgesproken gedachte dat in ieder geval een deel van de zwakke adsorptie normale adsorptie op nikkel is, eventueel verzwakt door laterale interactie bij de hier aanwezige hoge bezettingsgraden, en die dan ook verlaging van de magnetisatie teweegbrengt.

- De effectieve kristallietgrootte

Deze correlatie, als gegeven in figuren (4.12a en b), werd al besproken. We zien een steil oplopen van de "zwakke adsorptie" in het gebied van de zeer kleine kristallieten. Een mogelijke reden voor dit verloop, geassocieerd met de te verwachten grotere hoeveelheid silicaat (de "lijmlaag") zullen we bespreken bij de discussie van de "extra" adsorptie.

Een waarschuwend woord is hier op zijn plaats. In feite leveren de drie besproken correlaties niet echt onafhankelijke argumenten voor de voorstelling die we opbouwen. Immers de diverse aspecten zijn in hoge mate onderling gekorreleerd, bijv. via het nikkelgehalte: Bij lager nikkelgehalte wordt meer silicaat gevormd en

blijft er meer achter bij de reductie, waardoor de reductiegraad lager blijft, ook is er meer silica en dus meer silica-oppervlak dat als waterreservoir kan optreden, waardoor meer oppervlakte-oxidatie bij het afpompen optreedt.

Samenvattend kunnen we stellen dat een deel van de zwakke adsorptie "normale" adsorptie op nikkel is, waarschijnlijk wat zwakker doordat ze op de vlakke kristalfacetten plaats vindt en misschien verder verzwakt door laterale interactie. Het kan niet worden uitgesloten, dat er bij katalysatoren met een kleine effectieve kristallietgrootte (kleiner dan 1,51 nm 'NZ 10)) een additionele zwakke adsorptie optreedt, die geassocieerd is met geoxideerde toestanden van nikkel, oxidisch of als silicaat.

#### 4.5.3 "Extra-adsorptie"

Het is een belangrijke omstandigheid dat de meting van de extra adsorptie plaats vindt, nadat de sites voor zwakke en trage adsorptie verzadigd zijn bij 20°C en 1 atm. na 16 uur. De dan nog additioneel optredende adsorptie bij -80°C - de extra adsorptie - moet dus op zeer zwak bindende sites plaats vinden. Gegeven de lage temperatuur van de adsorptie kan dit echter geen adsorptie zijn met een belangrijke aktiveringsenergie.

Zoals uit tabel (4.4) blijkt is er weliswaar enige neiging tot grotere extra adsorptie bij hoge  $S_{SiO_2}/S_{Ni}$ , maar van een echte korrelatie kan zeker niet gesproken worden. Wij kunnen dus konkluderen dat de extra adsorptie waarschijnlijk geen verband houdt met oppervlakte-oxidatie van het nikkel bij het afpompen. De samenhang met de reductiegraad wordt getoond in figuur (4.13a). Ofschoon wel enige samenhang gesuggereerd wordt, is toch de korrelatie niet best. Dit is teleurstellend in zoverre dat wij meenden het ongereduceerde nikkel te kunnen identificeren als nikkelsilicaat in de lijmlaag. Op de in de figuur getrokken lijn komen wij later terug.

Wij zijn uitgegaan van de gedachte dat mogelijkerwijze het nikkel in de nikkelsilicaat-lijmlaag een rol zou kunnen spelen in de extra adsorptie. Uit de aard der zaak is het grootste deel van de silicaatlaag niet voor adsorptie toegankelijk doordat het

nikkelkristalliet erop gehecht is. Alleen de periferie zou dus een rol kunnen spelen.

Nemen wij aan dat de "extra" adsorptie inderdaad plaats vindt op de rand van de silicaat-lijmlaag, terwijl de "normale" adsorptie het boloppervlak geheel bezet, dan kunnen wij de volgende beschouwing geven over het verband tussen de fraktie extra adsorptie  $E$  en de kristallietgrootte  $\delta$ .

Noemen wij  $E$  = fraktie extra adsorptie

$n_L$  = aantal H-atomen dat onder de toegepaste kondities adsorbeert op de rand van de lijmlaag

$\sigma_L$  = plaats ingenomen door 1 geadsorbeerd H-atoom op de lijmlaag

$n_B$  = aantal H-atomen dat adsorbeert op het boloppervlak

$\sigma_B$  = plaats ingenomen door 1 geadsorbeerd H-atoom op het boloppervlak (hiervoor werd eerder aangenomen:  $0,0633 \text{ nm}^2$ )

$r$  = straal van boloppervlak

$h$  = hoogte van lijmlaag

$$\text{Dan geldt: } E = \frac{n_L}{n_B} = \frac{2\pi r h / \sigma_L}{2\pi r^2 / \sigma_B} = \frac{h \cdot \sigma_B}{r \cdot \sigma_L}$$

De effectieve kristallietgrootte is per definitie gelijk aan :

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{2}{3} r^3} = 1,28 r = r/0,78$$

$$\text{Met invullen van } \sigma_B \text{ volgt dan: } E = 0,78 \frac{h \cdot 0,0633}{\sigma_L} = 0,049 \frac{h}{\delta \sigma_L}$$

Schematiseren wij  $\sigma_L$  als een rechthoekje met hoogte  $h$  en lengte langs de periferie van het kristalliet  $l$ , dus  $\sigma_L = hl$ , dan is :

$$E = \frac{0,049}{\delta \cdot l} \quad (\delta \text{ en } l \text{ uitgedrukt in nm}).$$

De getrokken lijn in figuur (4.9b), die redelijk de relatie tussen  $\delta^*$  en  $E$  weergeeft voor 7 van de katalysatoren, heeft de vergelijking  $E = 0,12/\delta^*$ .

Identificeren wij voor deze redenering  $\delta^*$  met  $\delta$ , dan geldt :

$$0,12 = 0,049/l, \text{ dus } l = \underline{0,41 \text{ nm}}.$$

Nemen wij aan dat de lijmlaag inderdaad een monolaag is waarin de

plaatsing van de nikkelatomen nog is als in antigoriet, dan is de Ni-Ni-afstand gelijk aan 0,31 nm.

Dit zou dan inhouden dat de bezettingsdichtheid  $\varnothing_L$  bij de overigens willekeurig gekozen condities (100 kPa,  $-80^{\circ}\text{C}$ ) gelijk is aan  $0,31/0,41 = 0,76$ , een niet zo onredelijk lijkende waarde.

Vier van de katalysatoren passen minder goed op de getrokken curve van figuur (4.9b). Door de betrokken vier punten is een stippellijn getrokken met de vergelijking  $E = 0,082/\delta^*$ . Met een overeenkomstige redenering blijkt dan voor deze katalysatoren  $\varnothing_L = 0,52$ .

Ik beschouw de in figuur (4.9b) getrokken lijnen meer als een aanduiding van een band, die globaal de relatie tussen extra adsorptie en kristallietgrootte definieert. Op grond van het verloop blijft dan in ieder geval de suggestie bestaan, dat de extra adsorptie geassocieerd zou kunnen zijn met de contactlijn tussen kristallieten en drager. Hierbij laat ik de mogelijkheid open, dat spill-over van waterstof plaats vindt via de zgn. lijmlaag naar het silica. Van Meerten<sup>16</sup> heeft aangetoond, dat extra adsorptie geen afname van de magnetisatie te zien geeft. Konklusies zoals hierboven getrokken worden dus door deze metingen niet tegengesproken.

Wij zullen het hoofdstuk met de volgende opmerkingen afsluiten. Bij de voorgaande beschouwingen en in feite bij alle beschouwingen betreffende kristallietgrootte werken wij met een in hoge mate geschematiseerd beeld :

- Ongetwijfeld is er een kristallietgrootte-distributie, die niet voor alle katalysatoren dezelfde vorm behoeft te hebben. Wij werken met een gemiddelde kristallietgrootte.
- De definitie van de kristallietgrootte is gebaseerd op een modelvoorstelling, de halve bol. In de berekeningen wordt die als glad aangenomen, wat een slechtere benadering wordt bij kleinere kristallieten. De daarmee samenhangende afwijkingen hangen af van de werkelijke kristalvorm, die ook van katalysator tot katalysator kan verschillen.

Daarmee hebben we tevens zeer reële spreidingsoorzaken aangegeven, die uiteraard optreden naast de meetfouten.

Het is interessant op te merken dat de katalysatoren, die van de

korrelatielijnen in de figuren (4.9b) ("extra adsorptie" versus  $\delta^*$ ) en (4.14) ("extra adsorptie" versus reductiegraad) afwijken in beide gevallen dezelfde zijn. Dit in verband met het hierboven gezegde versterkt de indruk dat wij reële effecten observeren en dat de afwijkingen misschien verschillen zijn in afwijkingen van het structuurmodel.

### Referenties

1. Sachtler, W.M.H.; Dorgelo, G.J.H.; - Zeitschrift für Physikalische chemie, Neue Folge, Bd 25, 69, (1960).
2. Suhrmann, R.; Mizushima, Y.; Herman, A.; Wedler, G.; - Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd 20, 332, (1959).
3. zie hoofdstuk 5 van dit proefschrift.
4. Wedler, G.; Fisch, G.; Papp, H.; - Berichte der Bunsengesellschaft Phys.Chem., 74, (1970), 186.
5. Dowden, D.A.; - Bull Soc. Chim. Belg., 67, 439, (1958).
6. Gundry, P.M.; Tompkins, F.C.; - Trans. Far. Soc., 52, 1609, (1959).
7. Lapujoulade, J.; - Supplemento Al Nuovo Cimento volume V, (2), (1967), 433.
8. Lapujoulade, J.; Neil, K.S.; - Jof Chemical Physics, 57, (8), (1972), 3535.
9. Sweet, G.; Rideal, E.; - 2<sup>me</sup> congres Int. Catalyse Paris, 1960, 175.
10. Lapujoulade, J.; Neil, K.S.; - J.de Chim. phys., (1973), 70, (5), 798.
11. Christmann, K.; Schöber, O.; Ertl, G.; Neumann, M.; - J.Chim.Phys., 60, (11), (1974), 4531.
12. Ertl, G.; Küppers, D.; - Berichte der Bunsengesellschaft, 75, 1017, (1971).
13. Schuit, G.C.A.; Boer, N.H. de; - Rec. Trav. Chim., 70, 1067, (1951).
14. Boer, J.H. de; - Adv. Cat., 8, 72, (1956).
15. Kokes, R.J.; - Proc. V<sup>th</sup> Int. Congres of Catalysis Miami Beach, vol. 1, p.1, (1973).
16. Meerten, R.Z.C. van; - proefschrift Nijmegen (1975).
17. Coenen, J.W.E.; - proefschrift Delft (1958).
18. Kaspersma, J.; - intern verslag.

19. Aben, P.C.; Eyk, H. van der; Oelderik, J.M.; - Proc. 7<sup>th</sup> Intern. Congress of Catalysis Miami Beach, 1972, p. 48 - 711, (1973).



Temperatuur-geprogrammeerde desorptie5.1 Theorie

## 5.1.1 Inleiding

Bij temperatuur-geprogrammeerde desorptie adsorbeert men eerst de gasmoleculen op een oppervlak. Vervolgens warmt men het oppervlak al dan niet onder afpompen op. Naast desorptie en afpompen kan readsorptie optreden.

Deze processen kunnen beschreven worden m.b.v. onderstaande massabalans :

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{totaal}} = r_{\text{desorptie}} - r_{\text{readsorptie}} - r_{\text{pomp}}$$

met  $r_{\text{desorptie}} = \left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{desorptie}}$  is de desorptiesnelheid

$r_{\text{reads}} = -\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{readsorptie}}$  is de adsorptiesnelheid

$r_{\text{pomp}} = -\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{pomp}}$  is de pompsnelheid

$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{totaal}}$  is de toename van de concentratie in de cel als resultante van bovengenoemde processen.

Afhankelijk van de experimentele omstandigheden bepalen we kinetische parameters, waaronder de adsorptiewarmte,  $-\Delta H_{\text{ads}}$  of de activeringsenergie van desorptie  $E_{\text{des}}$ , de ordes van de adsorptie- en de desorptiesnelheid t.o.v. de drukken, de adsorptie-entropie of de aktiveringsentropie van desorptie. Van primair belang is de direkt te meten temperatuur, waarbij de molekulen van het oppervlak desorberen.

Polykristallijne oppervlakken, zoals kleine nikkelkristal-

lieten exposeren verschillende kristalvlakken, waarop zowel de aard van de binding als de bindingssterkte van waterstof zou kunnen verschillen. Zoals in de algemene inleiding reeds is vermeld, toonde een modelstudie van R. van Hardeveld en A. van Montfoort<sup>1</sup> aan dat onverzadigde oppervlakken relatief gezien toenemen bij kleinere kristallieten. Het aantal hoekatomen en richels zal ook sterker vertegenwoordigd zijn. In hoofdstuk 4 is aangegeven dat adsorptie van waterstof op de uit nikkelsilicaat bestaande lijmlaag en op het eventueel bij het afpompen ontstane NiO ook mogelijk is. We hebben in § 4.2 gezien dat :

- waterstofadsorptie op NiO zou moeten toenemen bij het kleiner worden van het nikkeloppervlak (bij gelijkblijvend silica-oppervlak),
- waterstofadsorptie op onverzadigde nikkelatomen, op nikkelsilicaat en na migratie over het ruwe nikkeloppervlak relatief gezien zouden moeten toenemen bij het kleiner worden van de kristallieten.

#### 5.1.2 Massabalans en kinetiek van thermische desorptie

In algemene termen kunnen readsorptie- en desorptiesnelheden worden weergegeven met behulp van de volgende vergelijkingen :

$$r_{\text{reads}} = -\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{readsorptie}} = \frac{N_m}{V} \frac{d\theta}{dt} = N_m k_a f(\theta) c \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

$$r_{\text{des}} = \left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{desorptie}} = -\frac{N_m}{V} \frac{d\theta}{dt} = N_m k_d g(\theta) \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (2)$$

met  $N_m$  is het aantal mol  $H_2$  dat op het oppervlak adsorbeert bij  $\theta = 1$ .

$\theta$  is de fractie van het oppervlak dat bedekt is.  $\theta$  is zowel een functie van de tijd ( $t$ ) als van de temperatuur ( $T$ ).

$V$  is het vrije celvolume.

$k_a$  en  $k_d$  zijn resp. de snelheidskonstanten van adsorptie en desorptie. Zij bevatten o.a. de activerings-

entropie van adsorptie en desorptie.

$E_a$  en  $E_d$  zijn resp. de activeringsenergie van adsorptie en desorptie.

$f(\emptyset)$  en  $g(\emptyset)$  zijn de functies die aangeven in welke mate de snelheden variëren als functie van de oppervlaktebedekking.

$c$  is de concentratie in het celvolume.

Voor de pompsnelheid kunnen we schrijven :

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{pompen}} = \left(\frac{\$}{V}\right) \cdot c \quad (3)$$

met  $\$$  is de pompconstante.

Vullen we deze vergelijkingen in in de massabalans, dan krijgen we :

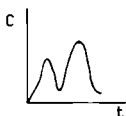
$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{totaal}} = -\frac{N_m}{V} \frac{d\emptyset}{dt} - \frac{\$}{V} \cdot c \quad (4)$$

Omdat  $\emptyset = \emptyset(t, T)$  kunnen we met behulp van de totale differentiaal van  $\emptyset$  schrijven :

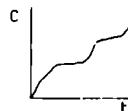
$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{totaal}} = -\frac{N_m}{V} \left[ \left(\frac{\delta\emptyset}{\delta T}\right)_t \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\delta\emptyset}{\delta t}\right)_T \right] - \frac{\$}{V} \cdot c \quad (5)$$

Om uit de pieken van een TPD-spectrum kinetische gegevens van het adsorptie- en het desorptieproces te kunnen berekenen, moeten we de experimentele omstandigheden zodanig inrichten, dat we onder een van de in schema (5.1.1) weergegeven condities werken. De eerste voorwaarde is, dat de pompsnelheid óf gelijk is aan nul, óf zo groot wordt dat  $\left(\frac{dc}{dt}\right)$  ten opzichte hiervan te verwaarlozen is. De tweede voorwaarde betreft de readsorptie. Deze moet óf zo klein zijn t.o.v. de pompsnelheid, dat men mag stellen, dat readsorptie niet optreedt, óf hij moet zo groot zijn, dat bij elke temperatuur sprake is van volledig vrije readsorptie, hetgeen inhoudt dat we de evenwichtstoestand benaderen. In het laatste geval geldt :

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{totaal}} = -\left(\frac{N_m}{V}\right) \frac{\partial \theta}{\partial T} \frac{dT}{dt} - \left(\frac{N_m}{V}\right) \frac{\partial \theta}{\partial T} - \frac{\xi}{V} c$$



bij  $\xi \gg \left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{totaal}}$



$\xi \approx 0$

$$N_m \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_t \frac{dT}{dt} + N_m \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_T = -\xi \cdot c$$

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{totaal}} = \left(\frac{N_m}{V}\right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_t \frac{dT}{dt} + \left(\frac{N_m}{V}\right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_T$$

bijna-evenwicht  
relatief langzame  
desorptie en snelle  
readsorptie

snelle desorptie  
langzame readsorptie

snelle desorptie  
langzame readsorptie

bijna-evenwicht  
relatief langzame  
desorptie en snelle  
readsorptie

$$\left(N_m\right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_T = 0$$

$$-\xi \cdot c = N_m \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_t \frac{dT}{dt} + \left(N_m\right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_T$$

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{totaal}} = \left(\frac{N_m}{V}\right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_t \frac{dT}{dt} + \left(\frac{N_m}{V}\right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_T$$

$$\left(N_m\right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_T = 0$$

$$-\xi \cdot c = N_m \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_t \frac{dT}{dt}$$

$$\frac{dc}{dt} = \left(\frac{N_m}{V}\right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_t \frac{dT}{dt}$$

of

$$\frac{dc}{dt} = \left(\frac{N_m}{V}\right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_t$$

$$\text{meestal } \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_t \frac{dT}{dt} \ll \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_T$$

$$\Rightarrow -\xi c = N_m \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_T$$

$\Delta H_{\text{ads}}$

$E_{\text{des}}$

$E_{\text{des}}$

$\Delta H_{\text{ads}}$

m.b.v. Clausius-Clapyron vgl  
waarbij de variatie in  $\theta$   
tijdens het opwarmen verwaarloosd wordt.

Schema 5.1.1

$$\frac{N_m}{V} \left( \frac{d\theta(t, T)}{dt} \right)_T = 0 \quad (6)$$

Treedt er volledige readsorptie op, dan kan men uit het TPD-spectrum de adsorptiewarmte,  $-\Delta H_{ads}$ , berekenen. Bij het ontbreken van readsorptie berekent men de activeringsenergie van desorptie,  $E_{des}^{2-5}$ .

In de literatuur is het gebruikelijk om TPD-metingen aan éénkristalvlakken, draden en films a.g.v. de relatief kleine oppervlakken onder strenge vacuumcondities in een statisch systeem uit te voeren.<sup>8-10</sup> Is de opwarm snelheid erg groot, dan spreekt men van "flash desorption".<sup>7</sup> Werden de metingen uitgevoerd onder afpompen, dan neemt men in de regel aan, dat door het geringe katalysatoroppervlak het best gewerkt kan gaan worden onder de conditie, dat de readsorptie ontbreekt. Verricht men daarentegen het onderzoek aan fijne poeders, waaronder metaal-opdrager, dan worden de metingen meestal uitgevoerd in een flow-systeem.<sup>5,6</sup> Omdat de flowsnelheden, die in een dergelijk systeem bereikt kunnen worden, klein zijn t.o.v. de pompsnelheden in een statisch systeem, terwijl het oppervlak van het metaal op een drager veel groter is dan dat van films en éénkristalvlakken, kan in de meeste gevallen alleen gewerkt worden onder de conditie, dat de readsorptie volledig vrij is.

De metingen, die in dit onderzoek zijn uitgevoerd, vonden, ondanks het feit dat de katalysator uit metaal-opdrager bestond, plaats in een statisch U.H.V.-systeem, waarin tijdens de opname van de spectra gepompt werd. De keuze is op dit systeem gevallen, omdat hiermee onder zeer schone condities gemeten kan worden. Zoals in § 5.3 zal blijken, was bij de katalysatoren met een groot nikkel-oppervlak de monstergrootte zodanig, dat gewerkt werd onder conditie van volledig vrije readsorptie. Tijdens de metingen is steeds met een lineaire snelheid opgewarmd  $\left( \frac{dT}{dt} = \beta \right)$ .

Uit bovenstaande volgt, dat op de door mij verkregen spectra de onderstaande massabalans en het onderstaande evenwichtscriterium van toepassing zijn :

$$\left( N_m \frac{d\theta}{dT} \right)_t \beta = -\frac{1}{T} \cdot c \quad (7)$$

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_T = 0 \quad (8)$$

Met behulp van deze formules kan men de adsorptiewarmte,  $-\Delta H_{\text{ads}}$ , uit het spectrum berekenen.

### 5.1.3 De berekening van $\Delta H_{\text{ads}}$ uit een TPD-curve

Nemen we aan dat een TPD-spectrum bestaat uit gescheiden desorptiepieken, die ieder een toestand van adsorptie op het oppervlak vertegenwoordigen zonder dat adsorbaat-adsorbaat interactie of geïnduceerde heterogeniteit een rol spelen, dan kunnen we  $\Delta H_{\text{ads}}$  m.b.v. de temperatuur van het piekmaximum,  $T_m$ , berekenen na aanname van :

- de orde van de adsorptie- en de desorptiesnelheid t.o.v. de drukken.
- de bedekkingsgraad bij het begin van de opname van het spectrum,  $\theta_1$ . Met behulp van  $\theta_1$  kan men de bedekkingsgraad op het piekmaximum,  $\theta_m$ , berekenen.
- een model voor adsorptie en desorptie en de daarmee samenhangende schatting van de adsorptie-entropie,  $\Delta S_{\text{ads}}^\circ$ . Meestal gaat men uit van gelokaliseerde adsorptie, volgens de adsorptie-isotherm van Langmuir. Een andere wijze van adsorberen kan echter niet op voorhand worden uitgesloten.

We kunnen echter ook de desorptiepieken met bovenstaande geschatte waarden simuleren voor de experimenteel gevonden waarde van  $T_m$ . We maken dan gebruik van dezelfde waarden voor de opwarm-snelheid, de pompconstante, het metaaloppervlak van de katalysator en andere grootheden, zoals die optraden bij opname van het spectrum. Er bestaat bij deze werkwijze een contrôle op de juistheid van de schattingen. Het kan echter niet worden uitgesloten, dat een en dezelfde experimenteel waargenomen desorptiepiek op meerdere wijzen gesimuleerd kan worden.

Meestal bestaat een spectrum niet uit volledig gescheiden desorptiepieken. De desorptiepieken zullen elkaar min of meer

overlappen. De  $T_m$ -waarden van de afzonderlijke desorptiepieken kunnen hierdoor moeilijker uit het spectrum af te lezen zijn. Als het aantal adsorptie-toestanden waaruit een spectrum is opgebouwd niet bekend is, dan zal het aantal varianten, waarmee het spectrum gesimuleerd kan worden, nog groter zijn.

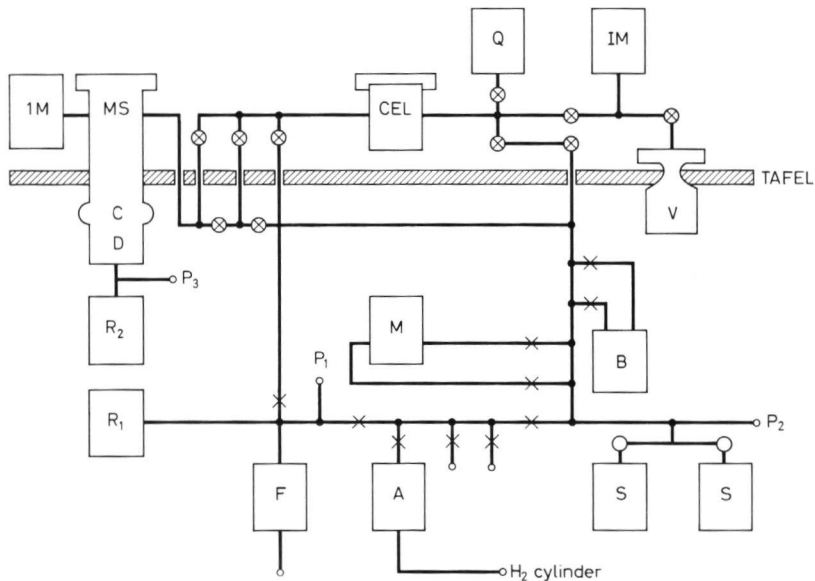
## 5.2 Experimentele methoden

### 5.2.1 Apparatuur

Om ervan verzekerd te zijn onder zo zuiver mogelijke condities te werken is als apparatuur voor het uitvoeren van de metingen een statisch U.H.V.-systeem gekozen. Hierdoor is niet alleen de restgasatmosfeer na reduceren en afpompen zo gering, dat vergiftiging van het oppervlak verwaarloosbaar is, men vermijdt ook, dat tijdens de experimenten dragergas over het katalysatorbed geleid moet worden.

De apparatuur, die staat weergegeven in figuur (5.2.1) kan men ruwweg onderverdelen in een ultra-hoog-vacuüm (U.H.V.)-gedeelte, dat zich boven de asbesttafel bevindt en een hoog-vacuüm (H.V.)-gedeelte, dat zich onder tafel bevindt. Beide delen kunnen worden uitgestookt m.b.v. verwarmingslinten. Het U.H.V.-gedeelte bestaat uit :

- een vac-ion pomp (Ferranti type FJD80) die geplaatst is onder de tafel.
- een Quadrupole massaspectrometer (Leybold Quadruvac Q 200). Hiermee kan men tegelijkertijd één partieldruk en de absolute druk meten. In plaats van het volgen van één partieldruk (in mijn geval  $H_2$ ) kan men ook massaspectra opnemen tot een  $\frac{m}{e}$ -waarde van 200.
- een massaspectrometer (MS10, AEI), uitgerust met een olie-rotatie- en een oliediffusiepomp en een koelval. Met behulp van deze massaspectrometer werd de  $H_2$ -partieldruk



figuur 5.2.1

U.H.V.-systeem voor het opmeten van T.P.D.-spectra

IM	Ionisatiemanometer	S	Sorptiepomp
C	Koelval	A	Ag/Pd-filter
D	Diffusiepompe	F	Flowmeter
R1, R2	Rotatiepompen	⊗	U.H.V.-kranen
V	Vac-ion-pompe	○	H.V.-kranen
B	Bourdonmanometer	X	Metalen kranen (Hoke)
M	Membraamanometer		
P1, P2, P3	Piranimanometers		

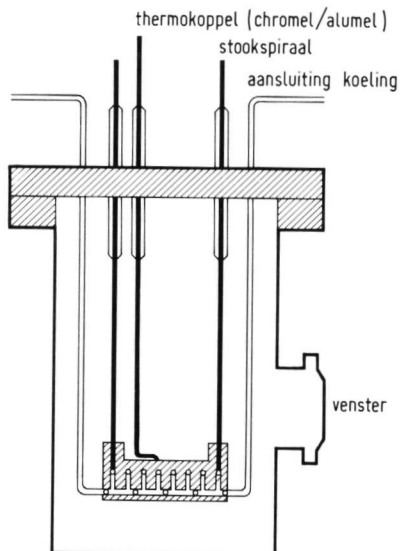


gemeten als de Quadrupole massaspectrometer gebruikt werd voor het opnemen van spectra over een groter massabereik. Zowel de MS 10 als de Q 200 waren uitstookbaar.

- een Ionisatie-manometer (type Bayard Alpert), drukbereik  $10^{-4}$  -  $10^{-12}$  kPa van Mullard/VG.
- een Ionisatie-manometer VH 10 (type Bayard Alpert), drukbereik  $10^{-4}$  -  $10^{-10}$  kPa. De manometer diende de MS-10 te beschermen tegen te hoge druk.
- uitstookbare U.H.V.-kranen van VG.
- de cel.

Bij het uitvoeren van TPD-experimenten aan een katalysator-op-drager in een flowsysteem zorgt het dragergas voor een goede warmte-overdracht tijdens de experimenten. In een U.H.V.-systeem met als katalysator films, éénkristalvlakken etc. zorgt het metaal zelf voor een goede warmtegeleiding en is homogeen opwarmen gemakkelijk te bereiken, indien de opwarmsnelheid in de orde grootte ligt van  $20^{\circ}/\text{min}$ . Werkt men met metaal-op-drager in een U.H.V.-systeem, dan is het verkrijgen van een goede warmte-overdracht en een homogene verdeling van de warmte over de katalysator veel moeilijker te bereiken. Op ons laboratorium is daarom een cel ontworpen, waarin het contact tussen katalysator en verwarmingsbron zo direct mogelijk is.

De cel, die staat afgebeeld in figuur (5.2.2), heeft de vorm van een cilinder. Aan de demonteerbare bovenkant van deze cilinder is m.b.v. metalen staafjes een plaatje bevestigd met een doorsnede van 7 cm. en een opstaand randje van 1 cm. In dit plaatje loopt een stookspiraal, waarmee tot  $550^{\circ}\text{C}$  kan worden opgewarmd en die gevoed wordt via een transformator. De opwarmsnelheid wordt beperkt door een maximale stroomdoorvoer van 12A. Lineair opwarmen wordt gerealiseerd door het voltage van de transformator op mechanische wijze op te voeren. Om het plaatje zo homogeen mogelijk op te warmen, is de stookspiraal zig-zagsgewijs aangebracht. Aan de onderkant van het plaatje is een holle buis bevestigd voor de doorvoer van vloeibare stikstof. Om de temperatuur te registreren is een chromel-alumel thermokoppel op de bovenkant van het plaatje vastgemaakt op de plaats waar de katalysator tijdens de metingen is uitgespreid.



figuur 5.2.2

Om zo homogeen mogelijk op te warmen werd de katalysator in een dunne laag over het plaatje verdeeld.

Het H.V.-gedeelte bestaat uit :

- het expansievolume. Hieruit wordt waterstof geëxpandeerd naar het celvolume voor de adsorptie. Dit expansievolume wordt begrensd door de kranen 5, 10 en 17 en door de sorptiepomp. In dit expansievolume bevinden zich :
  - een Bourdon manometer (Texas Instruments), meetbereik 0,1 - 120 kPa.
  - een membraamanometer (VarianMat) meetbereik  $0,27 \times 10^{-1}$  -  $0,13 \times 10^{-4}$  kPa.
  - een uitstookbare piranimanometer voor het ruwweg volgen van het vacuüm.
- het sluisvolume, dat omsloten wordt door de kranen 9 en 10. Ook hieruit kan waterstof geëxpandeerd worden. Hiervan wordt gebruik gemaakt bij adsorpties bij lage druk.
- gastoevoer-systeem. Dit bevindt zich tussen de kranen 17,

21 en 22. De waterstof wordt gezuiverd door een Ag/Pd-filter (Matheson). Ook in dit systeem bevindt zich een piranimanometer.

Behalve uit een vac-ion-pomp in het U.H.V.-gedeelte bestond het pompsysteem uit een sorptiepomp en een twee-traps-rotatiepomp.

### 5.2.2 De meetprocedure

De katalysatoren werden ook voor het opmeten van de IPD-spectra in situ gereduceerd. Daar een reductie van 4 uur, zoals gebruikelijk was bij de adsorptie- en activiteitsmetingen problemen opleverde bij spectra, die opgenomen werden vanaf 80 K, werd er langer gereduceerd.

Tijdens de reductie werd een waterstofstroom van 42 l/uur over het celplaatje, waarop de katalysator zo dun mogelijk was uitgespreid, heengeleid. Vervolgens werd het plaatje in 1½ uur op 475°C. gebracht. De temperatuur van het U.H.V.-gedeelte van de apparatuur was intussen op 350°C. gebracht, die van het H.V.-gedeelte op 150°C. Bij deze temperatuur en flowsnelheid werd 16 uur gereduceerd. Daarna werd nog 2 uur nagereduceerd bij een temperatuur van het celplaatje van 520°C. De waterstofstroom werd stilgezet en het celvolume werd via een lek in kraan 1 leeggepompt m.b.v. de rotatiepomp. Nadat ook het H.V.-gedeelte was leeggepompt, kon worden overgeschakeld op de sorptiepomp. Hierna kon het pompen voorzichtig worden overgenomen door de vac-ion-pomp.

Het afpompen vond plaats bij een temperatuur van het celplaatje van 450°C. Deze lagere temperatuur was nodig om het gereduceerde nikkel te beschermen tegen heroxidatie door water, dat tijdens het pompen van het silica vrijkomt. Het uitstoken van het U.H.V.-gedeelte werd, nadat het was afgesloten van de rest van het systeem nog 6 uur voortgezet. Om zoveel mogelijk te voorkomen, dat desorbaat van de wanden van het systeem op de katalysator zou adsorberen werd de verwarming van het celplaatje een uur langer volgehouden. Het H.V.-gedeelte werd veel korter uitgestookt.

Aan een monster werden een aantal spectra opgenomen, waarvan de eerste vier spectra altijd de volgende adsorptie-procedure

meting	standaard adsorptie procedure	adsorptie temperatuur	afkoelen tot
1	1	297 K	220 K
2	2	220 K	
3	3	297 K	
4	4	297 K	80 K

*tabel 5.2.1*

doorlopen hadden. Er werd gedurende 10 minuten waterstof geadsorbeerd bij een druk van 16,67 kPa en een temperatuur die in tabel (5.2.1) staat weergegeven. We zien dat deze temperatuur bij de tweede standaardadsorptie-procedure 220 K bedraagt. Bij de overige standaardadsorptieprocedures werd geadsorbeerd bij 297 K. Om een hoge oppervlakte-bedekking te verkrijgen, werd bij de standaardadsorptieprocedures 1 en 4 in waterstofatmosfeer afgekoeld tot resp. 220 K en 80 K. Vervolgens werd afgepompt tot een druk lager dan  $0,2 \times 10^{-7}$  mbar. Zowel de adsorptieprocedure als het afpompen moest zeer voorzichtig geschieden in verband met het verstuvingsgevaar van de katalysator.

Naast bovengenoemde spectra zijn er spectra opgenomen na een veel kortere reductietijd (ca. 4 uur) en/of een andere adsorptieduur en adsorptiedruk. Tevens is gekeken of naast  $H_2$  andere moleculen vrijkwamen door tijdens het opnemen van het TPD-spectrum aaneensluitend massaspectra op te nemen in het massabereik  $\frac{m}{e} = 0$  tot  $\frac{m}{e} = 50$ . Zo is gelet op het vrijkomen van  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  etc. Hiervoor kunnen bij de bereiding achtergebleven carbonaten, ureum etc. verantwoordelijk zijn. Water kan vrijkomen van het silica.

De opwarmingssnelheid tijdens het opmeten van de spectra bedroeg  $20^{\circ}/\text{minuut}$ . De pompconstante in de cel varieerde van 23,5 tot 24,3 l/sec. afhankelijk van de druk in het systeem. In tabel (5.2.2) staat weergegeven aan welke katalysatoren TPD-experimenten zijn uitgevoerd. Deze katalysatoren maken deel uit van de reeks waaraan activiteits- en adsorptiemetingen hebben plaats-

katalysator		
NZ 54	( $\delta_{\text{eff}}$	3,84 nm)
NZ 29	( $\delta_{\text{eff}}$	1,89 nm)
NZ 10	( $\delta_{\text{eff}}$	1,51 nm)
NZ 5	( $\delta_{\text{eff}}$	1,20 nm)
GK 4	( $\delta_{\text{eff}}$	1,07 nm)
GK 1	( $\delta_{\text{eff}}$	0,97 nm)
GK 0	( $\delta_{\text{eff}}$	0,91 nm)
NZ 1	( $\delta_{\text{eff}}$	1,03 nm)
Silica		

tabel 5.2.2

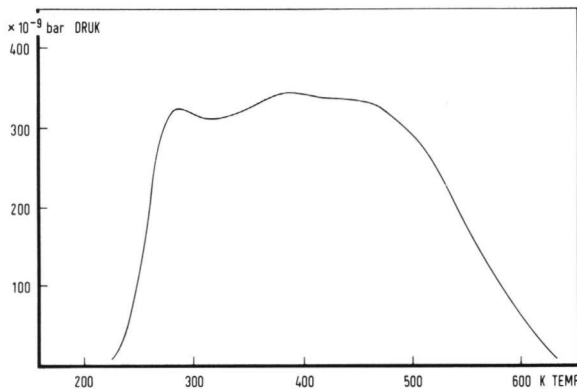
de katalysator desorbeerde. Door het blanco spectrum aan de daar optredende  $\text{H}_2$ -desorptie gelijk te stellen en voor het gehele temperatuurgebied naar verhouding af te trekken van het TPD-spectrum werd een gecorrigeerd spectrum verkregen. Alleen bij katalysatoren met een laag nikkeloppervlak per monster is deze correctie aanzienlijk.

### 5.3 Verhouding tussen snelheid van readsorptie, pompsnelheid en de toename van de druk in de meetopstelling

In § 5.1.2 is melding gemaakt van de noodzaak om onder bepaalde randvoorwaarden de TPD-spectra op te nemen. De eerste voorwaarde had betrekking op de toename van de druk in het systeem tijdens de opname van de spectra. De sterkste druktoename werd gemeten aan katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84nm)(figuur (5.3.1)).

gevonden (zie ook tabel 3.2 en 3.5).

Een blanco meting van de cel wees uit dat na de gebruikelijke reductie en standaardadsorptieprocedures waterstof vanaf  $\pm 450$  K desorbeerde in steeds toenemende hoeveelheden. Dit was voornamelijk het gevolg van het vrijkomen van in het celplaatje opgeloste waterstof. Deze waterstof loste op tijdens de reductieprocedure waarbij het plaatje een temperatuur van  $\pm 520^\circ\text{C}$  bereikte in een stroom van waterstof. Alle spectra zijn voor deze blanco meting gecorrigeerd door aan te nemen dat bij de hoogste temperatuur van het TPD-spectrum geen waterstof meer van



figuur 5.3.1

Een experimenteel verkregen TPD-spectrum  
 van katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84nm)  
 (nikkel-oppervlak van dit monster was  
 $24,4 \text{ m}^2$ ,  $\beta: 20^\circ/\text{min}$ ,  $\dot{V}: 23.5 \text{ l/sec}$ )

In het temperatuurgebied tussen de 220 K en 280 K steeg de druk praktisch lineair van  $0,2 \times 10^{-7}$  bar tot  $3,2 \times 10^{-7}$  bar in 180 seconden.

$$\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{\text{totaal}} \approx \left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{totaal}} = \frac{\Delta P}{0,082 \cdot T \cdot 180} \text{ grmol/l.sec} \quad (9)$$

De pompsnelheid wordt gegeven door formule (3), waardoor :

$$\frac{\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{pomp}}}{\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{totaal}}} = 3.33 \times 10^3 \frac{P}{\Delta P} \quad (10)$$

De waarde hiervan ligt tussen de 220 aan het begin en de 3350 op het hoogste punt van de helling. In de massabalans mag de snelheid, waarmee de concentratie in de cel toeneemt dus verwaarloosd worden t.o.v. de pompsnelheid.

De tweede voorwaarde heeft betrekking op de mate waarin

readsorptie optreedt. Voor een ruwe schatting hiervan nemen we aan dat de adsorptie volgens de theorie van Langmuir verloopt. Nemen we aan dat de readsorptie een 2<sup>e</sup> orde proces is, dan kan deze gegeven worden door :

$$r_{\text{reads}} = \frac{RTc}{N_{\text{av}}V} \cdot \frac{A}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} (1-\emptyset)^2 y \text{ grmol/cm}^3 \text{ sec} \quad (11)$$

met  $N_{\text{av}}$  = getal van avogadro  
 $R$  = gasconstante  
 $V$  = celvolume  
 $A$  = katalysatoroppervlak van het monster  
 $k$  = konstante van Boltzman  
 $m$  = massa van het waterstofmolecuul  
 $T$  = absolute temperatuur  
 $\emptyset$  = oppervlaktebedekking  
 $y$  = sticking coefficient bij  $\emptyset = 0$   
 $c$  = concentratie in het celvolume

Voor adsorptie van waterstof op nikkel is in de literatuur<sup>11,12</sup> aangetoond dat  $y$  een waarde heeft van ten hoogste 0,1. Hoewel deze waarde is afgeleid voor een sterk gebonden en niet geactiveerde vorm van waterstof neem ik voor de schatting hieronder aan dat deze gedurende de opname van het hele spectrum heen deze waarde behoudt. De verhouding tussen de snelheid van readsorptie en de pompsnelheid is voor de gegeven meetomstandigheden gelijk aan :

$$\frac{r_{\text{reads}}}{r_{\text{pomp}}} = 0,1^2 \times A \times (T^{\frac{1}{2}})(1-\emptyset)^2 \quad (12)$$

Uit deze verhouding blijkt, dat voor een gegeven meetopstelling met vaste pompconstante en een gegeven adsorptie-affiniteit het katalysatoroppervlak een belangrijke grootte is, die de mate van readsorptie bepaalt.

De spectra zijn genomen van monsters, waarvan de gewichten in dezelfde orde van grootte lagen. De nikkeloppervlakken van de monsters verschilden dus sterk (tabel (3.2)). De uitersten in de reeks werden gevormd door 100,4 mgr GKO ( $\delta_{\text{eff}}$  0,91nm) met 0,29 m<sup>2</sup> en 46,8 mgr NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84nm) met 2,44 m<sup>2</sup>.

Katalysator NZ54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84nm).

Het nikkeloppervlak van het monster bedraagt 2,44 m<sup>2</sup>.

$T_{\text{max}}$	$\emptyset_m$	$\frac{\text{opp}}{\text{per piek}}$	$\frac{r_{\text{reads}}}{r_{\text{pomp}}}$
275 K	0,5	6092 cm <sup>2</sup>	253
368 K	0,5	6092 cm <sup>2</sup>	292
498 K	0,5	6092 cm <sup>2</sup>	339

Katalysator CKO ( $\delta_{\text{eff}}$  0,91nm)

Het nikkeloppervlak van het monster bedraagt 0,29 m<sup>2</sup>

$T_{\text{max}}$	$\emptyset_m$	$\frac{\text{opp}}{\text{per piek}}$	$\frac{r_{\text{reads}}}{r_{\text{pomp}}}$
275 K	0,5	735,25cm <sup>2</sup>	30,5
368 K	0,5	735,25cm <sup>2</sup>	35,3
498 K	0,5	735,25cm <sup>2</sup>	41,0

tabel 5.3.1

In tabel (5.3.1) is de waarde voor  $\frac{r_{\text{reads}}}{r_{\text{pomp}}}$  berekend voor de piekmaxima van de verschillende pieken, waaruit de spectra van katalysator GKO ( $\delta_{\text{eff}}$  0,91nm) en NZ54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84nm) zijn samengesteld. Hierbij is, vooruitlopend op de analyse van de spectra, aangenomen dat ieder van de waterstofvormen bij volledige oppervlaktebedekking circa 25% van het oppervlak in beslag neemt. We kunnen zien, dat aan het monster van katalysator NZ54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84nm) de readsorptie vrij kon optreden bij  $\emptyset = 0,5$ . Berekeningen wijzen uit dat ook bij zeer hoge oppervlaktebedekkingen de readsorptie groter is dan de pompsnelheid, zodat op bijna alle punten van de desorptiepieken van het spectrum aan de voorwaarde van volledig vrije readsorptie is voldaan. Bij het monster van katalysator GKO ( $\delta_{\text{eff}}$  0,91nm) is bij  $\emptyset = 0,5$  de snelheid van readsorptie veel groter dan de pompsnelheid. Bij hogere oppervlaktebedekkingen wordt deze situatie ongunstiger. We kunnen



echter duidelijk stellen dat in ieder geval niet gemeten wordt onder de voorwaarde, dat geen readsorptie optreedt, zelfs niet bij zeer hoge oppervlaktebedekkingen.

## 5.4 De simulatie van een TPD-spectrum

### 5.4.1 Inleiding

Met behulp van enkele van de bestaande theorieën is geprobeerd een experimenteel verkregen spectrum (opgenomen van katalysator NZ54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84nm)) te simuleren en indien mogelijk de adsorptiewarmtes van de waterstof, die in de verschillende pieken desorbeerde te berekenen. Zoals in §(5.1.3) is vermeld, is dit mogelijk na het schatten van een aantal grootheden en het kiezen van een adsorptie-model.

Rasser<sup>6</sup> heeft uitgaande van Langmuir-adsorptie TPD-formules afgeleid, die gebruikt kunnen worden om een 2<sup>e</sup> orde TPD-piek te simuleren en de adsorptiewarmte te berekenen. Hij deed dit in navolging van Cveticanovic en Amenomya<sup>4,13</sup>, die hetzelfde hebben gedaan voor een 1<sup>e</sup> orde TPD-piek, waarbij eveneens werd uitgegaan van Langmuir-adsorptie. De Croon en van Nisselrooy<sup>14</sup> hebben bekeken wat het effect is op het verloop van bovengenoemde 2<sup>e</sup> orde desorptie-curve en de berekende adsorptiewarmtes als men niet uitgaat van gelokaliseerde adsorptie (Langmuir-adsorptie-isotherm), maar aanneemt dat het adsorbaat zich gedraagt als een twee-dimensionaal gas met moleculen, die eindige dimensies bezitten zonder dat onderlinge interacties bestaan (Volmer-model). De pieken van een TPD-spectrum worden in dit geval veel breder dan na aanname van een Langmuir-adsorptie. Hoewel in de praktijk een twee-dimensionaal Volmergas waarschijnlijk geen realiteit is, kan een afwijking van de Langmuir-pieken in deze richting wel mogelijk zijn. In dit onderzoek zijn daarom deze twee uiteenlopende modellen toegepast, zodat naar mijn mening alle mogelijke te simuleren situaties worden omvat.

Er bestaan in de literatuur ook verschillende andere isothermen voor de diverse gevallen van gelokaliseerde (rooster-achtige) of gedelokaliseerde (glas-achtige) adsorptie met of zonder mobiliteit van geadsorbeerde deeltjes. Een overzicht van de diverse mogelijkheden van de theoretische beschrijving van de adsorptie vindt men in de uitgebreide literatuur over dit onderwerp (Young and Crowell <sup>15</sup> ; Ponc, Knor, Cerny <sup>16</sup> ; F.C. Tompkins et al <sup>17</sup> ).

#### 5.4.2 Het Langmuir model

Neemt men aan dat de soortelijke warmte van het adsorbaat constant is met de temperatuur dan kan men bij benadering schrijven

$$\exp \left( \frac{\Delta S^0}{R} \right) = B T^b \quad (13)$$

Van Nisselrooy leidt m.b.v. statistische thermodynamica formule (13) af waarmee  $\exp \left( \frac{\Delta S^0}{R} \right)$  gemakkelijk te berekenen is.

Uitgaande van een gelokaliseerd, immobiel adsorptieproces nam men aan dat een geadsorbeerd molecuul alleen twee buigvibraties en een strekvibratie bezit. In tabel (5.4.1) staan de formules waarmee de standaardentropie van desorptie,  $\Delta S^0$ , berekend kan worden voor temperaturen die liggen tussen de 200 en 675 K. Als standaardtoestand is gekozen :

- $\emptyset = 0,5$  en
- concentratie van het waterstof in de gasfase =  $\frac{1 \text{ mol}}{\text{liter}}$ .

In ieder van deze drie formules staan gemiddelde waarden voor B en b, die betrekking hebben op het eveneens in tabel (5.4.1) opgenomen temperatuurgebied.

Uit de evenwichtsvoorwaarde (vgl 8) volgt :

$$C = K \left( \frac{\emptyset}{1-\emptyset} \right)^2 \quad (14)$$

met  $K = B T^b \exp \left( + \frac{\Delta H^0_{\text{ads}}}{RT} \right)$

$\Delta T$	$\exp \left( \frac{\Delta S^0}{R} \right) = B T^b$ standaard toestand; $\emptyset = 0,5$ en $C_{H_2} = 1 \frac{\text{mol}}{1}$
$275 \pm 75 \text{ K}$	$204,30 \text{ T} \quad (1,1277)$
$368 \pm 100 \text{ K}$	$18.663,0 \times T \quad (0,3412)$
$500 \pm 175 \text{ K}$	$4,3562 \times 10^6 \times T \quad (-0,5498)$

tabel 5.4.1

Ingevuld in de massabalans (vgl 7) geeft dit :

$$\left( \frac{d\emptyset}{dT} \right)_t = - \frac{\beta}{N_m \emptyset} \left( \frac{\emptyset}{1-\emptyset} \right)^2 \cdot B T^b \exp \left( + \frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{RT} \right) \quad (15)$$

Differentiëren van vgl 14 naar de temperatuur levert na invullen van vgl 15 voor het piekmaximum de volgende formule op :

$$(b+1) \ln T_m - \ln \beta = \frac{-\Delta H_{\text{ads}}^0}{RT_m} + \frac{\ln(1-\emptyset_m)^2}{2\emptyset_m \beta} N_m \left( b + \frac{-\Delta H_{\text{ads}}^0}{RT_m} \right) \quad (16)$$

Rasser<sup>5</sup> laat zien dat na het aflezen van de waarde van  $T_m$  uit het spectrum,  $\emptyset_m$  en  $\Delta H_{\text{ads}}$  berekend kunnen worden m.b.v. vgl 16 en m.b.v. vgl 15 door te integreren tussen  $\emptyset_1$  en  $\emptyset_m$  en de bijbehorende temperaturen. Voor deze berekening is het noodzakelijk, dat  $\emptyset_1$ ,  $B$ ,  $b$  en  $N_m$  geschat worden. Voor het simuleren van een TPD-curve moeten we de oppervlaktebedekking  $\emptyset$  als functie van de temperatuur berekenen. Deze functie kan berekend worden door vgl 15 te integreren. De integratie vindt nu echter plaats tussen  $\emptyset_m$  en  $\emptyset$  en de bijbehorende temperaturen. Met behulp van vgl 14 kan vervolgens de concentratie  $C$  als functie van de temperatuur berekend worden.

### 5.4.3 Het Volmer model

Zoals reeds gezegd gaan we er bij het Volmer-model vanuit dat het adsorbaat zich gedraagt als een twee-dimensionaal gas van moleculen met eindige diameters, zonder dat onderlinge inter-

$\Delta T$	$\exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) = BT^b$ standaard toestand; $\emptyset = 0,5$ en $C_{H_2} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
$275 \pm 75 \text{ K}$	$10,258 T^{0,1272}$
$368 \pm 100 \text{ K}$	$61,7318 T^{-0,0976}$

tabel 5.4.2

acties optreden. Het adsorbaat vertoont twee-dimensionale translatie. Verder is alleen nog de strek-vibratie aanwezig. Ook voor dit model heeft van Nisselrooy<sup>14</sup> formules afgeleid, waarmee  $\exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right)$  gemakkelijk te berekenen is. Deze staan in tabel (5.4.2).

Uit de evenwichtsvoorwaarde (vgl 8) volgt voor het Volmer-model :

$$C = K \left(\frac{\emptyset}{1-\emptyset}\right)^2 \exp\left(\frac{2\emptyset}{1-\emptyset}\right) \quad (17)$$

met  $K = BT^b \exp\left(+\frac{\Delta H^0_{\text{ads}}}{RT}\right)$

Invullen van deze uitdrukking in de massabalans (vgl 9) geeft het volgende :

$$\frac{d\emptyset}{dT} = -\frac{\$}{N_m \cdot \beta} \left(\frac{\emptyset}{1-\emptyset}\right)^2 \exp\left(\frac{2\emptyset}{1-\emptyset}\right) \cdot BT^b \exp\left(+\frac{\Delta H^0_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (18)$$

Differentiëren van vgl 17 naar de temperatuur levert na invullen van vgl 18 de volgende uitdrukking op voor het piekmaximum  $T_m$  :

$$(b+1)\ln T_m - \ln \beta = \frac{-\Delta H^0_{\text{ads}}}{RT_m} - \frac{2\emptyset_m}{1-\emptyset_m} + \ln(1-\emptyset_m) + \ln\left(\frac{(1-\emptyset_m)^3 N_m (b-\Delta H^0_{\text{ads}}/RT_m)}{2\emptyset_m \beta \$}\right) \quad (19)$$

Ook hier kunnen  $\emptyset_m$  en  $\Delta H^0_{\text{ads}}$  berekend worden m.b.v. vgl 19 en m.b.v. vgl 18 na integreren tussen  $\emptyset_i$  en  $\emptyset_m$  en de daarbij behorende temperaturen. Voor deze berekening moeten  $\emptyset_i$ , B, b en  $N_m$  wederom geschat worden.

Voor het simuleren van een IPD-curve moeten we  $\emptyset$  als

Apparatuur Konstanten      opwarmsnelheid,  $\beta = 20^{\circ}/\text{min}$   
 pompsnelheid      ,  $\delta = 23,5 \text{ l/sec}$

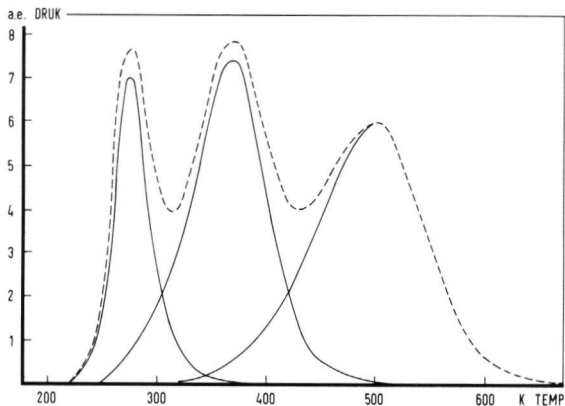
piek no.	$T_m$ (K)	$\emptyset_1$	$N_m$ (mol)	$\emptyset_m$	$-\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ kJ/mol
<u>figuur 5.4.1</u>					
1. Langmuir	275	0,5	$0,642 \times 10^{-5}$	0,282	69,1
2. Langmuir	368	1,0	$0,721 \times 10^{-5}$	0,456	97,5
3. Langmuir	498	1,0	$0,799 \times 10^{-5}$	0,457	134,6
<u>figuur 5.4.3</u>					
1. Volmer	275	0,35	$0,676 \times 10^{-5}$	0,209	52,2
2. Volmer	368	0,7	$1,4 \times 10^{-5}$	0,370	74,3
3. Langmuir	498	1,0	$0,798 \times 10^{-5}$	0,457	134,6
<u>figuur 5.4.5</u>					
1. Langmuir	275	0,5	$0,364 \times 10^{-5}$	0,282	70,8
2. Langmuir	321	1,0	$0,278 \times 10^{-5}$	0,453	87,2
3. Langmuir	368	1,0	$0,326 \times 10^{-5}$	0,454	100,5
4. Langmuir	418	1,0	$0,361 \times 10^{-5}$	0,455	114,3
5. Langmuir	498	1,0	$0,739 \times 10^{-5}$	0,457	133,9

tabel 5.4.3

functie van de temperatuur berekenen. Deze functie kan berekend worden door vgl. 18 te integreren tussen  $\emptyset_m$  en  $\emptyset$  en de daarbij behorende temperaturen. Met behulp van vgl. 17 kan vervolgens de concentratie C als functie van de temperatuur berekend worden. Daar adsorptie volgens Volmer zonder interactie bij hoge oppervlaktebedekking zeker niet mogelijk is, is bij het simuleren als de hoogst mogelijke waarde voor  $\emptyset_i$  0,7 genomen.

#### 5.4.4 Resultaten

Er is geprobeerd het spectrum van katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm), opgenomen na standaardadsorptieprocedure 1, te simuleren

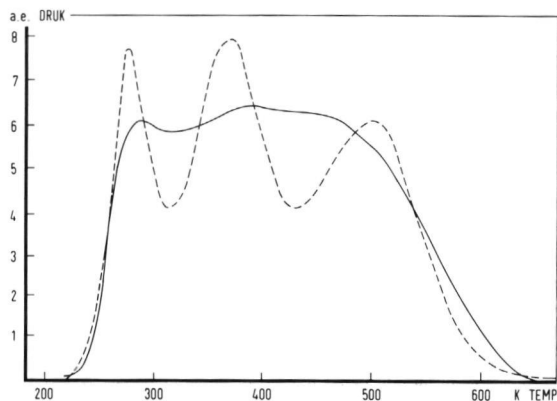


figuur 5.4.1

Simulatie van een TPD-spectrum m.b.v.  
drie Langmuir-desorptiepieken  
(zie voor de geschatte grootheden  
 $\emptyset_i$ ,  $N_m$  en de berekende waarden voor  
 $\Delta H_{ads}^0$  en  $\emptyset_m$  tabel (5.4.3)).  
a.e.: arbitraire eenheid

m.b.v. Langmuir- en/of Volmer-adsorptietheorieën. De grootte van het monster was 46,8 mgr. en het nikkeloppervlak bedroeg 52,07 m<sup>2</sup>/gr kat. Met behulp van deze grootheden kon  $N_m \emptyset_i$ , het aantal mol H<sub>2</sub> dat voor opname van het spectrum op het katalysatoroppervlak aanwezig was, berekend worden. Gezien de resultaten in §(5.7) is voor  $\emptyset_i$  een waarde van ongeveer 0,6 genomen. Geschat moet worden hoe groot de waarde van  $N_m \emptyset_i$  is voor de afzonderlijke pieken, waaruit het spectrum is opgebouwd.

In eerste instantie is geprobeerd bovengenoemd spectrum te simuleren met drie pieken, omdat uit het spectrum 3 maxima waren af te lezen. Deze maxima lagen bij temperaturen van 275 K, 368 K en 498 K. In figuur (5.4.1) zijn alle drie de pieken gesimuleerd m.b.v. de adsorptietheorie van Langmuir en samengesteld tot één TPD-spectrum. De geschatte  $\emptyset_i$ - en  $N_m$ -waarden staan samen met de apparatuurkonstanten en de berekende  $\emptyset_m$ - en  $\Delta H_{ads}^0$ -waarden in tabel (5.4.3).



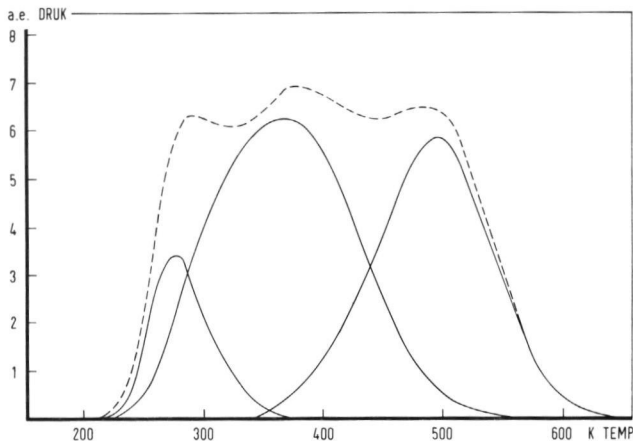
figuur 5.4.2

————— experimenteel verkregen spectrum  
van katalysator NZ 54 ( $d_{eff}$  3,84 nm) na  
standaard-adsorptie procedure 1.

----- het met drie Langmuir-desorptie-  
pieken gesimuleerde spectrum uit figuur  
(5.4.1).

Vergelijken we dit gesimuleerde spectrum met het experimenteel verkregen spectrum van katalysator NZ 54, dan zien we in figuur (5.4.2) dat met drie Langmuir-pieken nooit een goede overeenkomst met het experiment te bereiken is. In figuur (5.4.3) zijn daarom de eerste twee pieken gesimuleerd m.b.v. de adsorptietheorie van Volmer, terwijl voor het relatief sterk gebonden adsorbaat (piek met  $T_m$ :498 K) is aangenomen, dat de adsorptie volgens de theorie van Langmuir verloopt. Deze 3 pieken kunnen weer samengesteld worden tot een gesimuleerd TPD-spectrum. De geschatte waarden voor  $\theta_i$  en  $N_m$  staan weer voor ieder van de drie pieken weergegeven in tabel (5.4.3). In deze tabel zijn tevens de berekende waarden voor  $\theta_m$  en  $\Delta H_{ads}^0$  en de apparatuurkonstanten opgenomen.

Bij het vergelijken van het gesimuleerde TPD-spectrum met het experimenteel verkregen spectrum van katalysator NZ 54 (zie



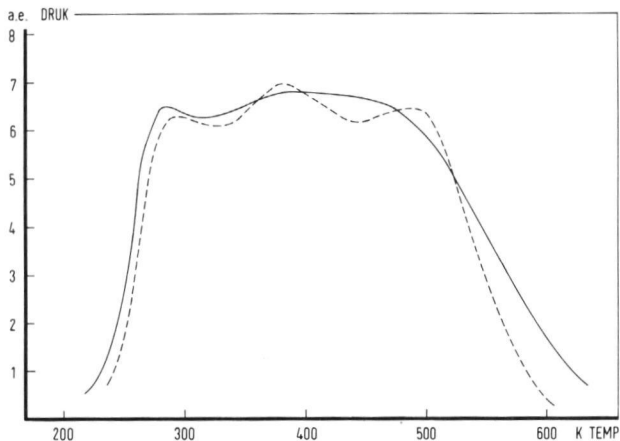
figuur 5.4.3

Simulatie van een TPD-spectrum m.b.v. twee Volmer-desorptiepieken ( $T_m = 275$  K,  $T_m = 368$  K) en een Langmuir-desorptiepiek ( $T_m = 498$  K) (zie voor de geschatte grootheden  $\theta_i$ ,  $N_m$  en de berekende waarden voor  $\Delta H_{ads}^0$  en  $\theta_m$  tabel (5.4.3)).

figuur 5.4.4) zien we dat de overeenkomst veel beter is dan met het gesimuleerde spectrum, dat uit drie Langmuir-desorptiepieken is opgebouwd (figuur 5.4.2).

In figuur (5.4.5) is de TPD-piek met een piekmaximum bij  $T_m = 368$  K opgesplitst in drie pieken, zodat het gesimuleerde TPD-spectrum is opgebouwd uit vijf desorptiepieken. Al deze pieken zijn gesimuleerd m.b.v. de adsorptietheorie van Langmuir. Ook hier zijn de gegevens, die nodig zijn voor het berekenen van de afzonderlijke pieken, opgenomen in tabel (5.4.3). In deze tabel worden tevens de waarden voor  $\theta_m$  en  $\Delta H_{ads}^0$  gegeven, die voor elk van de pieken berekend werden. We zien in figuur (5.4.6) dat dit gesimuleerde TPD-spectrum het best overeenkomt met het experimenteel verkregen spectrum. Hiermee wil ik niet suggereren dat het bestaan van vijf discrete adsorptietoestanden een bewezen realiteit is. Ik wil alleen maar aantonen dat een experimenteel





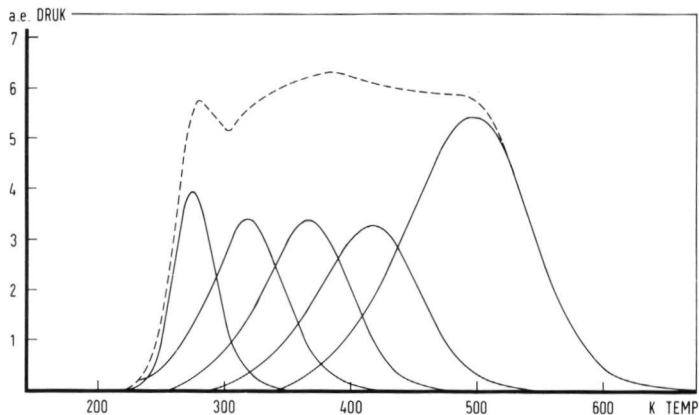
figuur 5.4.4

————— experimenteel verkregen spectrum van  
katalysator NZ 54 ( $\sigma_{eff}$  3,84 nm) na standaard-  
adsorptieprocedure 1

----- het met twee Volmer- en één Langmuir-  
desorptiepieken gesimuleerde spectrum uit figuur  
(5.4.1).

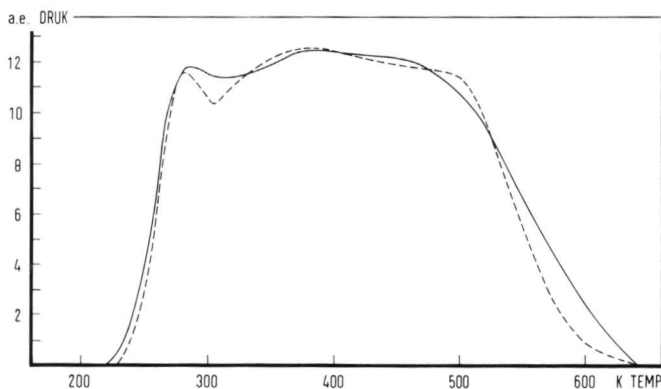
verkregen TPD-spectrum gecompliceerder kan zijn dan op het eerste gezicht lijkt.

Simulatie m.b.v. drie desorptiepieken die de adsorptie-theorie van Langmuir volgen en waarvan de temperaturen van de piekmaxima uit het experimenteel verkregen spectrum waren af te lezen, lag voor de hand. We hebben echter gezien dat dit gesimuleerde spectrum niet zo goed overeenkwam met het experimenteel verkregen spectrum. Door uit te gaan van meer discrete adsorptietoestanden of aan te nemen dat het adsorbaat volgens de theorie van Volmer desorbeert, werd de overeenkomst beter. Ongetwijfeld kunnen ook aannamen, die er vanuit gaan dat de desorptie niet plaats vindt vanuit een homogene adsorptie-laag volgens de adsorptietheorie van Volmer of Langmuir, leiden tot gesimuleerde spectra die goed overeenkomen met het experiment. De interpretatie van de experimenteel gemeten TPD-spectra, welke in dit



figuur 5.4.5

Simulatie van een TPD-spectrum m.b.v. vijf Langmuir-desorptiepieken (zie voor de geschatte grootheden  $\phi_i$ ,  $N_m$  en de berekende waarden voor  $\Delta H_{ads}^0$  en  $\phi_m$  tabel (5.4.3)).



figuur 5.4.6

————— experimenteel verkregen spectrum van katalysator NZ 54 ( $\sigma_{eff}$  3,84 nm) na standaard adsorptieprocedure 1

----- het met vijf Langmuir-desorptiepieken gesimuleerde spectrum uit figuur (5.4.5).

hoofdstuk gepresenteerd worden, zal dan ook met de nodige voorzichtigheid moeten geschieden.

#### 5.4.5 Conclusie

Op het eerste gezicht lijkt het spectrum van katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) na het uitvoeren van standaard adsorptie-procedure 1 uit drie desorptiepieken te bestaan. Simuleren we deze pieken m.b.v. de adsorptietheorie van Langmuir, dan blijkt dit niet goed mogelijk te zijn (figuur (5.4.2)). Hiervoor zijn of meer desorptiepieken vereist (figuur (5.4.6)) of de uitgangspunten van de gebruikte adsorptietheorie waren niet van toepassing.

We hebben gezien, dat het toepassen van de adsorptietheorie van Volmer op de eerste twee desorptiepieken betere resultaten oplevert, daar deze pieken dan breder worden (figuur (5.4.4)). Een zelfde resultaat is echter ook te verwachten als we bij de simulatie m.b.v. adsorptietheorie van Langmuir aannemen dat  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  afhankelijk is van de oppervlaktebedekking  $\theta$ . Cvetanovic en Amenomiya<sup>4</sup> tonen echter aan dat de vorm van de desorptiepieken in dat geval wel anders is dan bij Volmer.

Vergelijken we onze resultaten met die uit de literatuur<sup>3,12,16-19</sup> dan zien we in tabel (5.4.4) dat op éénkristalvlakken adsorptietoestanden zijn waargenomen die in navolging van Wedler en Procop<sup>20,21</sup>  $\beta 1$ ,  $\beta 2$  en  $\beta 3$  genoemd werden. De aktiveringsenergieën van desorptie, die ongeveer gelijk gesteld kunnen worden aan de adsorptiewarmtes, als de adsorptie niet geactiveerd verloopt, worden eveneens vermeld. Bij het berekenen van deze waarden is in alle gevallen een 2<sup>e</sup> orde Langmuir-desorptie aangenomen. In navolging van Wedler e.a.<sup>20</sup> wordt door velen aangenomen dat de  $\beta 1$ -toestand uit de  $\beta 2$ -toestand ontstaat als de oppervlaktebedekking toeneemt. Christmann<sup>9</sup> meent dat bij een totale oppervlak-

auteur	vlak	toestand	$E_{\text{des}}$ kJ/mol	toestand	$E_{\text{des}}$ kJ/mol	toestand	$E_{\text{des}}$ kJ/mol
Lapujoulade	(100)	$\beta 1$	83,74	$\beta 2$	96,72	$\beta 3$	123,52
Christmann	(100)			$\beta 2$	95,04		
Lapujoulade	(111)			$\beta 2$	96,72		
Christmann	(111)			$\beta 2$	96,30		
Ertl	(110)			$\beta 2$	81,64		
Lapujoulade	(110)			$\beta 2$	85,00		
Christmann	(110)			$\beta 2$	90,02		

tabel 5.4.4

tebedekking van  $\varnothing \approx \frac{1}{2}$  energetische heterogeniteit wordt geïnduceerd, die de overgang van  $\beta 1$  naar  $\beta 2$  kan verklaren. Christmann e.a.<sup>9</sup> maar ook Lapujoulade e.a.<sup>10</sup> menen dat de  $\beta 3$ -toestand ontstaat via een geactiveerd proces, waarbij de waterstof min of meer oplost in het nikkel. Het vergelijken van de aktiveringsenergie van desorptie met de adsorptiewarmte moet hier dan ook met de nodige voorzichtigheid geschieden. De  $\beta 3$ -toestand wordt overigens alleen op het onverzadigde (110)-vlak waargenomen.

Op polykristallijn nikkel is door verschillende onderzoekers<sup>7, 21-24</sup> een overall aktiveringsenergie van desorptie berekend (tabel (5.4.5)). Uit deze tabel blijkt dat bij een lage totale bedekking van het oppervlak waarden zijn berekend, die lagen tussen de 110 en 142 kJ/mol. Vergelijken we de in dit onderzoek berekende  $\Delta H_{\text{ads}}^0$ -waarden, berekend na aanname van de Langmuir-adsorptie, met die uit de literatuur dan zien we dat de desorptiepieken met een maximum bij of rond de 275 K en 368 K het best overeenkomen met de  $\beta 1$ - en  $\beta 2$ -toestanden uit de literatuur. De desorptiepiek met een maximum bij 498 K, die sterk gebonden waterstof bevat, zou dan het gevolg kunnen zijn van adsorptie op sterk onverzadigde nikkelsites, zoals die voorkomen bij de defecten in richels en op hoekpunten.

auteur	$E_{\text{overall}}$ kJ/mol	
Procop <sup>24,24</sup>	$(26,3 - 8,3\varnothing) \times 4,1868$	$E(\varnothing \rightarrow 0) = 110 \text{ kJ/mol}$
Lapujoulade <sup>25</sup>	$(114500 - 3160 \ln N_a) \times \frac{4,1868}{1000}$  met $N_a$ aantal geadsorbeerde atomen per $\text{cm}^2$	$E(\varnothing \rightarrow 0) \approx 142 \text{ kJ/mol}$
Sweet, Rideal <sup>26</sup>		$\Delta H_{\text{ads}}(\varnothing \rightarrow 0) \approx 130 \text{ kJ/mol}$

tabel 5.4.5

In de volgende paragraaf zullen we zien, dat na het uitvoeren van standaard-adsorptieprocedure 4 waterstof in tenminste nog één vorm chemisorbeerde, met als gevolg een nieuwe desorptiepiek met een maximum rond 190 K. Zowel op polykristallijne films als op éénkristalvlakken is deze vorm van waterstof niet aangetroffen. Ofschoon het niet onmogelijk is, dat deze piek het gevolg is van adsorptie op een vorm van nikkel, die bij films of éénkristalvlakken niet voorkomt, zoals  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{NiO}$  of nikkelsilicaat, moet men toch ook in gedachten houden, dat door de wijze waarop adsorptieprocedures in dit onderzoek zijn uitgevoerd, van een grotere reële oppervlaktebedekking kan zijn uitgegaan, dan gebruikelijk is bij TPD-metingen in statische U.H.V.-systemen. Met name de adsorptiedruk is in dit onderzoek relatief gezien erg hoog geweest.

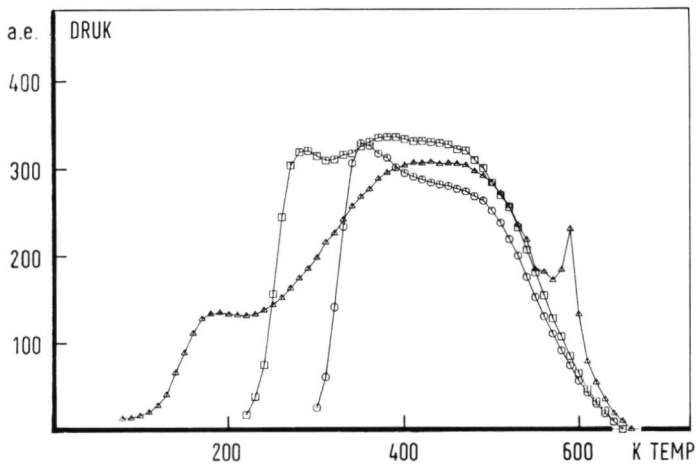
## 5.5 De invloed van de adsorptie- en reductieprocedure op de TPD-spectra

### 5.5.1 Inleiding

Daar de TPD-spectra van waterstof op nikkel silica katalysatoren mogelijk een volledige karakterisering van het oppervlak moeten verschaffen, is het van belang om o.a. te weten hoe groot de oppervlaktebedekking was bij de start van de desorptiespectra. Zoals in hoofdstuk 2 is aangegeven, wordt in dit onderzoek aangenomen, dat na waterstof-adsorptie bij 297 K en 1 atmosfeer gedurende 16 uur ieder nikkelatoom in het oppervlak met een waterstofatoom gebonden is. Daar voor het opnemen van de spectra moest worden afgepompt, werd ter compensatie van de optredende desorptie in waterstof atmosfeer afgekoeld. Het zal o.a. van de evenwichtskonstante van adsorptie en de snelheid van het desorptieproces afhangen hoeveel waterstof op deze wijze desorbeert en hoeveel waterstof gebonden kon blijven.

Zoals in hoofdstuk 4 is gemeld, zijn bij adsorptiemetingen op katalysatoren uit de in dit onderzoek gebruikte reeks (tabel (5.2.2)) verschillende vormen van geadsorbeerde waterstof waargenomen. Zo werden naast een bij kamertemperatuur snel adsorberende en sterk gebonden vorm van waterstof twee vormen van zwak gebonden waterstof waargenomen. Ook werd melding gemaakt van traag verlopende adsorptie. Door de adsorptiedruk, de adsorptieduur en het afkoeltraject te variëren kan bekeken worden of bovengenoemde adsorptievormen tot onderscheidbare pieken in het desorptiespectrum aanleiding geven.

De in dit onderzoek gebruikte nikkelkatalysatoren zijn in vergelijking met nikkeelfilms, éénkristalvlakken etc. ingewikkeld van samenstelling. Naast nikkel zijn ook nikkelverbindingen en de drager als mogelijke adsorbent aanwezig. Het is daarom van belang om te onderzoeken of naast waterstof ook andere moleculen desorberen, die het TPD-spectrum kunnen beïnvloeden. Er is met name getracht de effecten die het gevolg zijn van de aanwezigheid van silica te onderscheiden. Bij het onderzoek van nikkelkristallietgrootte-effecten op de TPD-spectra is dit nodig daar variatie van



figuur 5.5.1

TPD-spectra van één monster katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) per gr. kat.  
 na standaardreductie en  $\square$  stand. ads. proc. 1;  
 $\circ$  stand. ads. proc. 3;  $\triangle$  stand. ads. proc. 4.

de gemiddelde kristallietgrootte gepaard gaat met een verandering in de verhouding tussen het nikkel en het silica-opppervlak.

## 5.5.2 Resultaten

De resultaten na het uitvoeren van de standaardadsorptie-procedures 1, 3 en 4 zullen besproken worden aan de hand van figuur (5.5.1). Katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) zal hier weer model staan voor de onderzochte reeks van katalysatoren.

Zoals we in de vorige paragraaf gezien hebben, geeft adsorptie na standaardadsorptieprocedure 1, afkoelen onder waterstofdruk tot 220 K, in het TPD-spectrum desorptiepieken te zien rond 275 K, 368 K en bij 498 K. Na standaardadsorptieprocedure 3, adsorptie bij kamertemperatuur zonder afkoelen, is in het TPD-spectrum dat wordt opgenomen vanaf 280 K, de adsorptietoestand die in het vorige spectrum een piekmaximum gaf bij 275 K niet

meer aanwezig. De waterstof behorend bij deze piek wordt bij kamertemperatuur dus afgepompt. Het spectrum, dat wordt opgenomen na het uitvoeren van standaardadsorptieprocedure 4, afkoelen onder waterstofdruk van kamertemperatuur tot 80 K, geeft een gecompliceerd beeld. Er ontstaat in vergelijking met het spectrum opgenomen na standaardadsorptieprocedure 1 een extra desorptiepiek met relatief zwak gebonden waterstof, die een piekmaximum heeft dat ligt rond de 190 K. Naast deze extra piek komt ook nog desorptie voor aan het begin van het spectrum. Het piekmaximum van deze desorptiepiek ligt rond de 120 K. Deze desorptie, die goed waarneembaar was in vergelijking met de rest van het spectrum bij katalysatoren met een klein nikkeloppervlak per monster is uit het spectrum gelaten, daar rond deze temperatuur ook desorptie van de cel en de cel met silica is waargenomen. Een eventuele bijdrage, die het nikkel c.q. de katalysator aan de desorptie in deze piek zou kunnen leveren is dus onbekend. In de literatuur wordt door verschillende onderzoekers een desorptiepiek met piekmaximum tussen de 90 en 120 K waargenomen<sup>20,15,16</sup>. Deze desorptie wordt in de regel aan fysische adsorptie toegeschreven.

In vergelijking met het spectrum, opgenomen na standaardadsorptieprocedure 1, treedt minder desorptie op rond 275 K. Daarentegen wordt een extra piek waargenomen bij zeer hoge temperatuur, ca. 600 K. Deze piek is zeer scherp van vorm. In dit onderzoek wordt deze piek "staartpiek" genoemd.

In tabel (5.5.1) wordt aangegeven welke waterstofdesorptie vergezeld gaat van desorptie van andere moleculen. De hoeveelheden CO en CO<sub>2</sub> die vrijkomen zijn verwaarloosbaar t.o.v. de H<sub>2</sub>-desorptie en bedragen niet meer dan drie maal de hoeveelheden, die aanwezig zijn in de restgasatmosfeer onder afpompen. Opvallend is dat de H<sub>2</sub>O-desorptie na standaardadsorptieprocedure 4 niet meer aanwezig is bij 275 K, maar tegelijkertijd met de "staartpiek" desorbeert. De hoeveelheden water die desorberen zijn onafhankelijk van het in de cel aanwezige nikkeloppervlak. Zo geven de katalysatoren GK 1 ( $\delta_{\text{eff}}$  0,97 nm) en NZ 10 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,51 nm) waarvan een gelijk gewicht aan monster genomen was, dezelfde hoeveelheid water.

Uit tabel (5.5.1) blijkt dat de mate waarin H<sub>2</sub>O desorbeert wel afhangt van de standaardadsorptieprocedure die gevolgd was.



Temperatuur	100 K	275 K	maximale druk P(ae)	368 K	maximale druk P(ae)	580 K	maximale druk P(ae)
standaardadsorptie- procedure 1	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	4-4,80 <sup>1)</sup>	H <sub>2</sub> O	1,40 <sup>2)</sup>	H <sub>2</sub> O CO CO <sub>2</sub>	6,8-7 <sup>3)</sup>
standaardadsorptie- procedure 3							
standaardadsorptie- procedure 4							

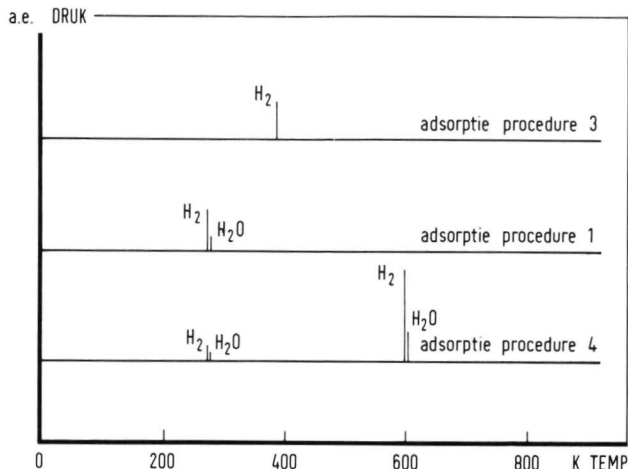
Tabel 5.5.1

Desorptie van andere moleculen dan H<sub>2</sub> na standaardadsorptieprocedure 1, 3 of 4

- 1) gemeten aan 25,8 mgr GK 1 ( $\delta_{eff}$  0,97 nm) en  
24,4 mgr NZ 10 ( $\delta_{eff}$  1,51 nm)
- 3) gemeten aan 25,8 mgr GK 1 ( $\delta_{eff}$  0,97 nm) en  
24,4 mgr NZ 10 ( $\delta_{eff}$  1,51 nm)
- 2) gemeten aan 24,4 mgr NZ 10 ( $\delta_{eff}$  1,51 nm)

Na standaardadsorptieprocedure 4 desorbeerde het meeste, na standaardadsorptieprocedure 3 het minste. In alle gevallen desorbeerde veel minder H<sub>2</sub>O dan H<sub>2</sub> (<5%). Gezien het fragmentatiepatroon van H<sub>2</sub>O bij de ingestelde condities van de quadrupole-massaspectrometer kan met name de H<sub>2</sub>-desorptie in de "staartpiek" niet alleen het gevolg zijn van fragmentatie van desorberend water.

In §(5.2.2) is aangegeven dat TPD-onderzoek is verricht aan zowel een aantal katalysatoren uit de reeks als aan silica. Deze silica was een monster van de silica, die bereid werd door het nikkel van katalysator GK 0 ( $\delta_{eff}$  0,91 nm) in salpeterzuur op te lossen. Zoals in hoofdstuk 3 is vermeld, adsorbeerde deze



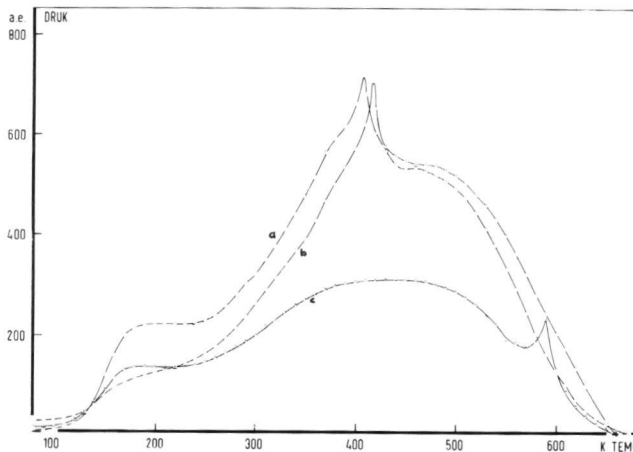
figuur 5.5.2

*H<sub>2</sub>- en H<sub>2</sub>O-desorptie van silica. Het desorptiespectrum van H<sub>2</sub>O is niet opgenomen na standaardadsorptieprocedure 3.*

silica een kleine hoeveelheid waterstof bij kamertemperatuur en een adsorptiedruk van 101,32 kPa. In figuur (5.5.2) is schematisch aangegeven waar waterstof desorbeerde in de TPD-spectra van silica opgenomen na het uitvoeren van de verschillende standaardadsorptieprocedures (zie §(5.2.2)). In deze figuur is tevens aangegeven waar water desorbeerde. Hoewel bij deze experimenten met silica ongeveer twee keer zoveel water desorbeerde als bij de experimenten met de katalysatoren kan toch gesteld worden dat deze hoeveelheden in dezelfde orde van grootte lagen.

Indien bij het uitvoeren van standaardadsorptieprocedures 1 en 4 geen waterstof geadsorbeerd werd, dan werd ook geen waterstofdesorptiespectrum waargenomen. Ook voor het ontstaan van de "staartpiek" moet dus eerst waterstof geadsorbeerd worden.

Ten aanzien van de "staartpiek", die zowel op katalysatoren als op silica ontstaat na het uitvoeren van standaard-

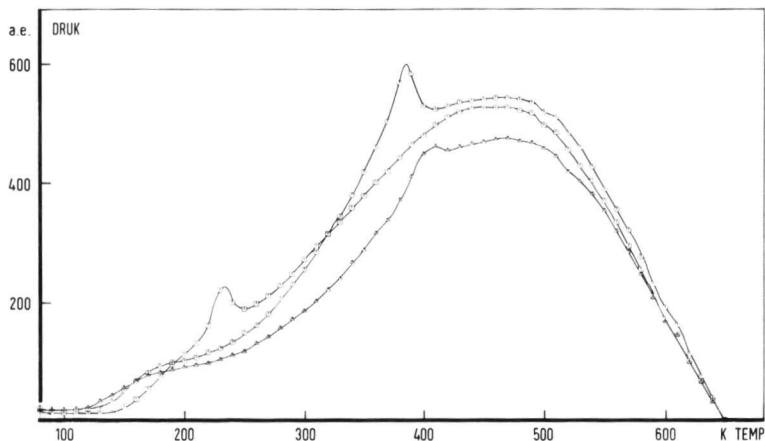


figuur 5.5.3

TPD-spectra van katalysator NZ 54 ( $\sigma_{\text{eff}}$  3,84 nm) per gram kat. Alle spectra opgenomen na stand.ads.proc. 4 a na korte reductie (monstergrootte 34.2mgr)  
 b na korte reductie (monstergrootte 104.4 mgr)  
 c na standaardreductie (monstergrootte 46.8 mgr).

adsorptieprocedure 4 kan het volgende worden opgemerkt :

- Een aantal spectra zijn opgenomen aan monsters, die veel korter gereduceerd werden dan gebruikelijk was bij de standaardreductieprocedure (§(5.2.2)). De gehele reductie vond in dit geval in 4 uur plaats bij 450°C en een waterstof flow van 24 liter/uur. Het duurde 1 uur alvorens het celplaatje de gewenste temperatuur had bereikt. In die tijd werden het U.H.V.- en het H.V.-systeem respectievelijk op 350°C en 150°C gebracht. Het afpompen, dat bij een temperatuur van het celplaatje van 400°C geschiedde, nam ongeveer 6 uur in beslag. In figuur (5.5.3) zien we, dat na deze korte reductie, die ook bij een lagere temperatuur plaats vond, de "staartpiek" naar een minder hoge temperatuur verschoven is (piekmaximum bij  $T = \text{ca. } 410 \text{ K}$ ). Ook het water desorbeerde in dit spectrum bij 410 K in plaats van bij 600 K. Er desorbeerde ongeveer twee maal zoveel



figuur 5.5.4

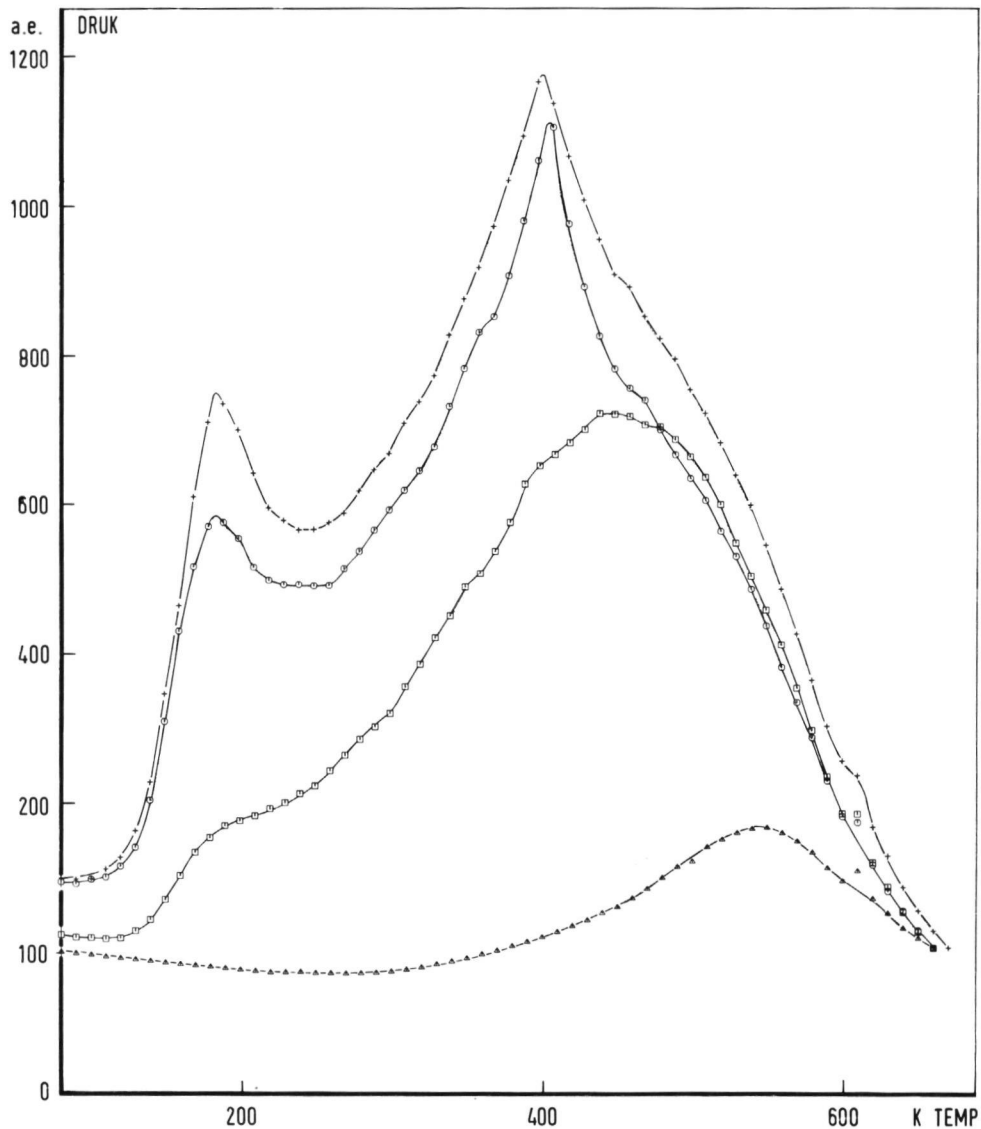
TPD-spectra van één monster katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) per gr.kat. na korte reductie en stand.ads.proc. 4.  $\square$  3<sup>e</sup> meting  $\circ$  4<sup>e</sup> meting  $\triangle$  7<sup>e</sup> meting.

water als na de lange standaardreductieprocedure. Ook bij een "slecht" gereduceerd monster van katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm), als gevolg van ophoping van het  $\pm 100$  mgr grote monster op het celplaatje en een korte reductie, zien we een verschuiving van de "staartpiek" optreden bij een toenemend aantal opgenomen TPD-spectra na standaard-adsorptieprocedure 4 (figuur (5.5.4)).

In figuur (5.5.5) zien we een aantal TPD-spectra opgenomen aan een 193 mgr groot monster van katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm) nadat standaardadsorptieprocedure 4 was uitgevoerd bij verschillende adsorptiedrukken, die varieerden van  $0,121 \times 10^{-2}$  tot 45,58 kPa.

We zien dat bij een lage adsorptiedruk de "staartpiek" niet optreedt. Dit gebeurt ook niet als we de adsorptie laten plaatsvinden bij 80 K en de normale druk van 16,67 kPa.

In dit geval is echter ook slechts 47 % geadsorbeerd van

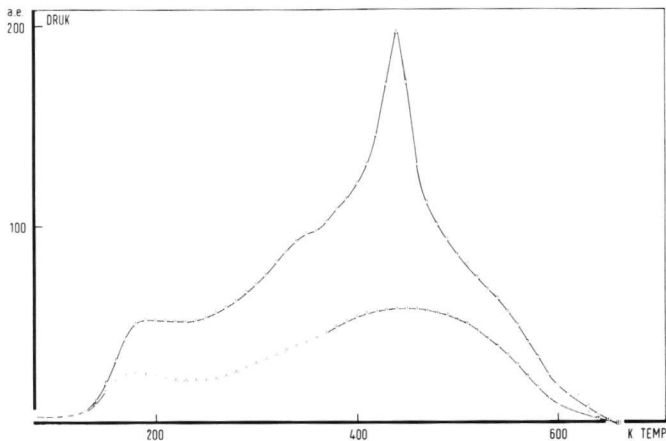


figuur 5.5.5

TPD-spectra van één monster katalysator NZ 5 ( $d_{eff}$  1,20 nm) per gr.kat. na korte reductie en stan.ads.proc. 4 met verschillende adsorptiedrukken.

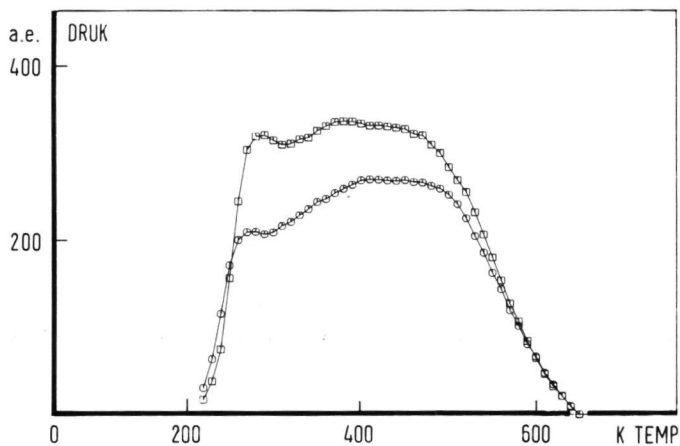
Δ  $P_{ads}$   $0,121 \times 10^{-2}$  kPa; □  $P_{ads}$   $0,74 \times 10^{-2}$  kPa;

○  $P_{ads}$  15,21 kPa; +  $P_{ads}$  45,28 kPa.



figuur 5.5.6

TPD-spectra van één monster katalysator NZ 5 ( $d_{eff}$  1,20 nm) per gr.kat. na korte reductie en stand.ads.proc. 4 bij verschillende adsorptietemperaturen.  
 □ kamertemperatuur; ○ 80 k.



figuur 5.5.7

TPD-spectra van één monster katalysator NZ 54 ( $d_{eff}$  3,84 nm) per gr.kat. na standaardreductie en □ stand.ads.proc. 1, ○ stand.ads.proc. 2.

katalysator	gewicht monster mgr	staartpiek max.hoogte a.e.	nikkel- oppervlak m <sup>2</sup> /monster	S <sub>1</sub> O <sub>2</sub> - oppervlak m <sup>2</sup> /monster
NZ 54( $\delta_{\text{eff}}$ 3,84 nm)	46,8	10,10	2,44	2,96
NZ 29( $\delta_{\text{eff}}$ 1,89 nm)	24,1	9,93	1,39	4,77
NZ 10( $\delta_{\text{eff}}$ 1,51 nm)	24,4	6,10	0,656	4,60
GK 4 ( $\delta_{\text{eff}}$ 1,07 nm)	24,8	3,42	0,333	4,52
GK 1 ( $\delta_{\text{eff}}$ 0,97 nm)	25,8	1,99	0,131	4,46
GK 0 ( $\delta_{\text{eff}}$ 0,91 nm)	100,4	3,53	0,294	17,18
Silica	23,2	0,88	-	3,80

tabel 5.5.2

hetgeen geadsorbeerd was na de normale standaardadsorptie-procedure 4 (figuur 5.5.6). Kennelijk is voor het ontstaan van de "staartpiek" een hoge oppervlaktebedekking door waterstofadsorptie noodzakelijk.

- In tabel (5.5.2) is aangegeven, hoe het oppervlak van de "staartpiek" zich verhoudt tot het nikkel- en het silica-oppervlak van het gebruikte monster.

In figuur (5.5.7) zien we aan de hand van katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm), dat na standaardadsorptieprocedure 2 (adsorptie bij 220 K) minder waterstof adsorbeert dan na standaardadsorptieprocedure 1 (adsorptie bij 297 K en afkoelen tot 220 K). Relatief gezien blijkt vooral in de 275 K-piek minder waterstof gedesorbeerd te zijn.

Aan een aantal monsters is meerdere malen een TPD-spectrum opgenomen na het uitvoeren van een zelfde standaardadsorptie-procedure. Uit tabel (5.5.3) blijkt, dat de metingen aan katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) goed reproduceerbaar zijn. Bij katalysatoren met een lager Ni-gehalte, dus kleiner nikkeloppervlak in hun monster, is deze reproduceerbaarheid veel minder goed.

katalysator	monster- grootte mgr	standaard- adsorptie- procedure	aantal metingen aan het monster		desorptie in A desorptie in B %	reductie procedure
			bij spectrum A	bij spectrum B		
NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$ 3,84 nm)	104,4	4	3	4	103	kort
NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$ 3,84 nm)	46,8	2	2	5	95	
NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$ 1,20 nm)	94,9	4	3	6	79	
NZ 10 ( $\delta_{\text{eff}}$ 1,51 nm)	24,4	1	1	5	76	standaard
NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$ 1,20 nm)	53,6	1	1	5	82	

tabel 5.5.3

Reproduceerbaarheid van metingen aan eenzelfde monster.

katalysator	standaard adsorptie meting	spectrum A		spectrum B		desorptie in A desorptie in B %	
		monster grootte mgr	nummer meting	monster grootte mgr	nummer meting		
NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$ 3,84 nm)	4	104,4	5	153,1	6	91 %	korte reductie
NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$ 1,20 nm)	4	193,0	3	94,9	3	76 %	

tabel 5.5.4

Reproduceerbaarheid van metingen aan verschillende monsters  
na eenzelfde reductieprocedure.

Bekijken we de reproduceerbaarheid aan verschillende monsters, opgenomen na eenzelfde reductieprocedure, dan zien we in tabel (5.5.4) dat ook hierbij katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) de resultaten beter met elkaar overeenkomen dan bij katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm). Verandering in de reductieprocedure levert andere resultaten op. We zien in tabel (5.5.5) dat een lange reductie tot gevolg heeft dat veel minder waterstof desorbeert. Dit effect is bij katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) zeker zo sterk als bij katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm).

Dat bij katalysatoren met een lager nikkelpercentage de



katalysator	standaard- adsorptie- meting	Spectrum A korte reductie		Spectrum B standaard reductie		desorptie in A desorptie in B %
		monster grootte mgr	nummer meting	monster grootte mgr	nummer meting	
NZ 54 ( $\delta_{eff}$ 3,84 nm)	4	46,8	4	104,4	5	157
NZ 54 ( $\delta_{eff}$ 3,84 nm)	4	46,8	4	153,1	6	172
NZ 54 ( $\delta_{eff}$ 3,84 nm)	2	46,8	2	104,4	6	150
NZ 54 ( $\delta_{eff}$ 3,84 nm)	1	46,8	1	104,4	2	132
NZ 5 ( $\delta_{eff}$ 1,20 nm)	4	53,6	4	94,9	3	153
NZ 5 ( $\delta_{eff}$ 1,20 nm)	4	53,6	4	193,0	3	116

tabel 5.5.5

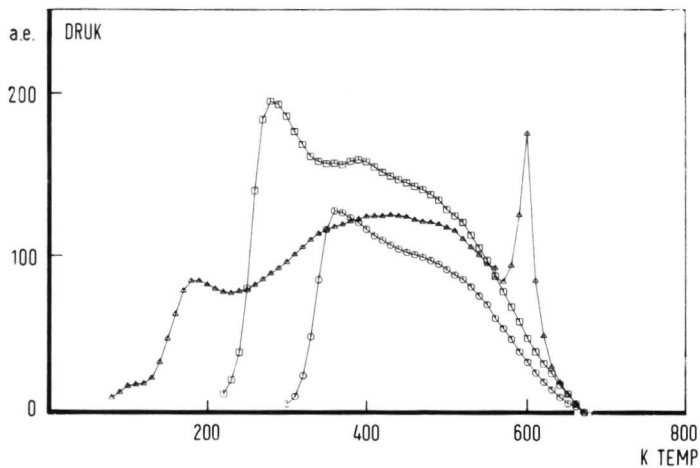
Reproduceerbaarheid van metingen aan verschillende monsters na respectievelijk een lange en een korte reductie.

katalysator	Des. na standaard adsorptieproc. 1 ml STP/gr kat	Des. na standaard adsorptieproc. 3 ml STP/gr kat	% standaard 1	Des. na standaard adsorptieproc. 4 ml STP/gr kat	% standaard 1
NZ 54 ( $\delta_{eff}$ 3,84 nm)	9,51	6,68	70	9,94	105
NZ 10 ( $\delta_{eff}$ 1,51 nm)	4,78	2,48	52	4,65	97
GK 4 ( $\delta_{eff}$ 1,07 nm)	2,18	1,04	48	1,44	66

tabel 5.5.6

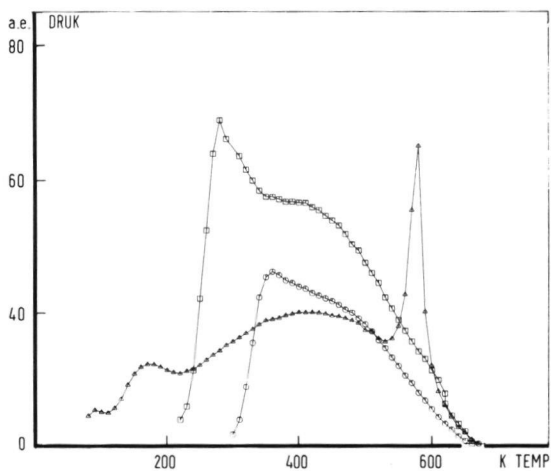
Desorptie na standaardadsorptieprocedure 1, 3 en 4 voor verschillende katalysatoren.

aframe van het desorberend vermogen aan een monster als functie van het aantal metingen sterker is dan bij katalysatoren met een hoog N1-gehalte blijkt ook, als we de desorptie na respectievelijk standaardadsorptieprocedure 1, 3 en 4 voor de verschillende katalysatoren met elkaar vergelijken. Standaardadsorptieprocedure 1 gaat altijd vooraf aan de 1<sup>e</sup> meting, standaardadsorptieprocedure 3 aan de 3<sup>e</sup> meting en standaardadsorptiemeting 4 aan de 4<sup>e</sup>



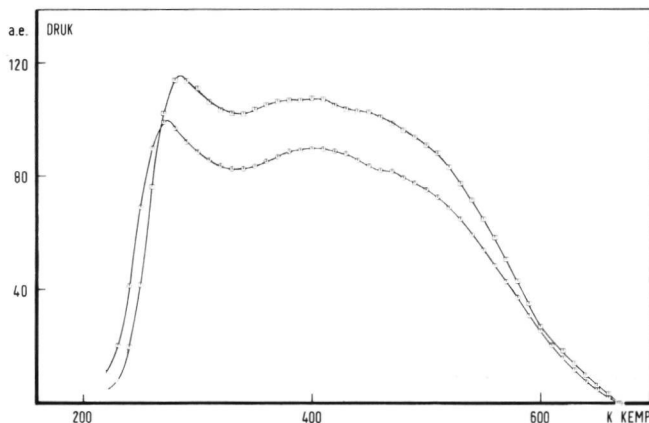
figuur 5.5.8

TPD-spectra van één monster katalysator NZ 10 ( $\sigma_{eff}$  1,51 nm) per gr.kat. na standaardreductie en  $\square$  stand.ads.proc. 1,  $\circ$  stand.ads.proc. 3,  $\triangle$  stand.ads.proc. 4.



figuur 5.5.9

TPD-spectra van één monster katalysator GK 4 ( $\sigma_{eff}$  1,07 nm) per gr.kat. na standaardreductie en  $\square$  stand.ads.proc. 1,  $\circ$  stand.ads.proc. 3,  $\triangle$  stand.ads.proc. 4.



figuur 5.5.10

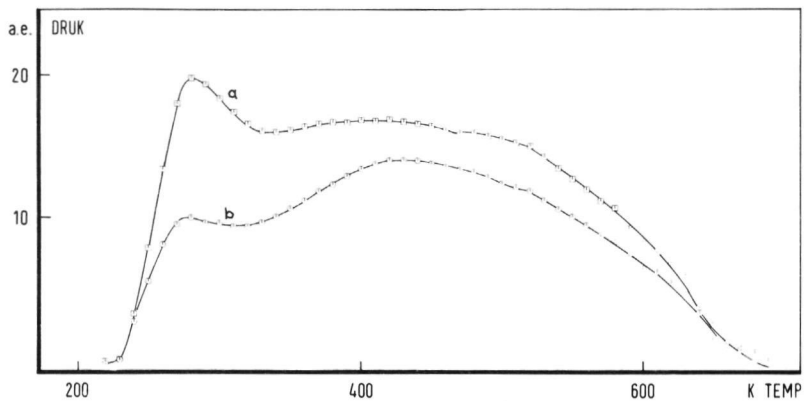
TPD-spectra van één monster katalysator NZ 5 ( $\delta_{eff}$  1,20 nm) per gr.kat. na standaardreductie en stand.ads.proc. 1,  $\square$  1<sup>e</sup> meting;  $\circ$  5<sup>e</sup> meting.

meting aan één monster.

Figuur (5.5.8) geeft de resultaten aan katalysator NZ 10 ( $\delta_{eff}$  1,51 nm) (monster van 24,4 mgr) en figuur (5.5.9) de resultaten aan katalysator GK 4 ( $\delta_{eff}$  1,07 nm) (monster van 24,8 mgr).

In tabel (5.5.6) staan de bij deze spectra en de bij de spectra van figuur (5.5.1) behorende hoeveelheden gedesorbeerde waterstof per gram katalysator. Opgemerkt dient verder nog te worden dat ondanks het feit dat de gedesorbeerde hoeveelheden waterstof als functie van het aantal metingen aan één monster afnemen, de vorm van de spectra gelijk blijft. In figuur (5.5.10) zien we als voorbeeld hiervan 2 spectra opgenomen aan één 53,6 mgr. groot monster van katalysator NZ 5 ( $\delta_{eff}$  1,20 nm) Het spectrum aangegeven met  $\square$  is de eerste en het spectrum aangegeven met  $\circ$  is de vijfde meting aan dit monster. Beide spectra zijn opgenomen na het uitvoeren van standaardadsorptieprocedure 1.

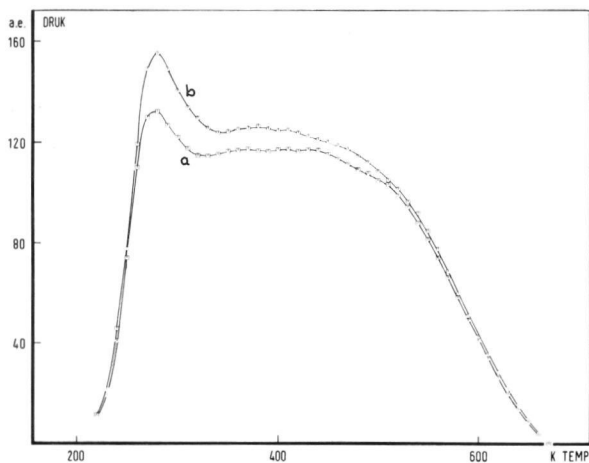
In figuur (5.5.5) hebben we reeds kunnen zien dat de adsorptiedruk, de waterstofdruk waarbij de adsorptie plaats vond tijdens de adsorptieprocedure, invloed heeft op de vorm van de



figuur 5.5.11

TPD-spectra van één monster katalysator GK 1 ( $\sigma_{\text{eff}}$  0,97 nm) per gr.kat. na standaardreduktie en stand.ads.proc. 1 met verschillende adsorptiedrukken.

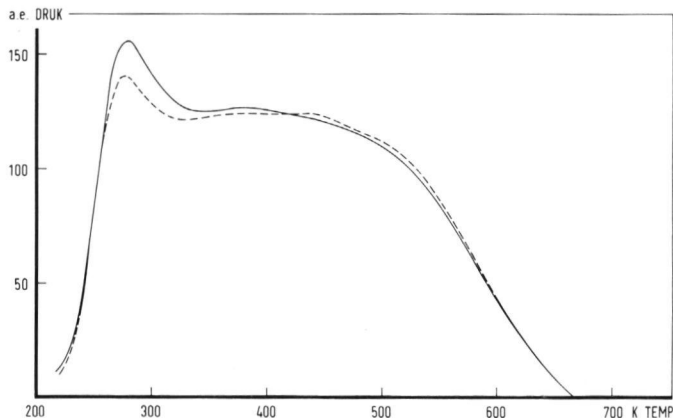
a:  $P_{\text{ads}}$  15.01 kPa; b:  $P_{\text{ads}}$   $0.45 \times 10^3$  kPa



figuur 5.5.12

TPD-spectra van één monster katalysator NZ 10 ( $\sigma_{\text{eff}}$  1,51 nm) per gr.kat. na standaardreduktie en stand.ads.proc 1 met verschillende adsorptietijden.

a: 10 minuten; b 1 uur.



figuur 5.5.13

TPD-spectra van één monster katalysator NZ 10 ( $\sigma_{\text{eff}}$  1,51 nm) na standaard-reductie en standaard adsorptieprocedure met verschillende adsorptietijden ---10 minuten, —1 uur. De spectra zijn genormaliseerd op gelijke hoeveelheden gedesorbeerde waterstof.

spectra. Alle spectra in deze figuur zijn opgenomen na het uitvoeren van een korte reductie en standaardadsorptieprocedure 4, waarbij in drie gevallen de adsorptiedruk afweek van diegene die als standaard is opgegeven. De drukken varieerden hierdoor van  $0,121 \times 10^{-2}$  kPa tot 45,58 kPa. We zien in deze figuur dat eerst het hoge temperatuurgedeelte van de desorptiespectra wordt opgevuld, daarna volgt opvulling van de 190 K piek. Zoals reeds vermeld is de "staartpiek" alleen aanwezig bij voldoende hoge adsorptiedruk, c.q. oppervlaktebedekking. We zien dat de spectra die zijn opgenomen nadat tijdens de adsorptieprocedure een waterstofadsorptiedruk van resp. 15,21 en 45,58 kPa werd gebruikt ongeveer dezelfde vorm bezaten. Een adsorptiedruk die hoger is dan de in dit onderzoek toegepaste standaardadsorptiedruk (ca. 16,67 kPa) heeft alleen tot gevolg dat over het gehele temperatuurgebied van het spectrum meer waterstof desorbeerde.

In figuur (5.5.11) zien we dat ook na standaardadsorptie-procedure 1 de vorm van de spectra afhangt van de toegepaste

adsorptiedruk. Als voorbeeld hiervan geven we 2 spectra, opgenomen aan een monster van GK 1 ( $\delta_{\text{eff}}$  0,97 nm). Het spectrum opgenomen na een adsorptiedruk van  $0,45 \times 10^{-3}$  kPa geeft relatief gezien bij lage temperatuur minder desorbaat dan het spectrum opgenomen na de normale standaarddruk (ca. 15,01 kPa).

Veranderen we de adsorptieduur, dan zien we aan de hand van figuur (5.5.12) dat meer waterstof desorbeert. In deze figuur zijn 2 spectra opgenomen van een monster van katalysator NZ 10 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,51 nm). Het spectrum aangegeven met  $\square$  heeft de normale standaardadsorptieprocedure 1 gevolgd met een adsorptieduur van 10 minuten. Bij het spectrum aangegeven met  $\circ$  duurde de adsorptie één uur. Daar dit laatste spectrum later is opgenomen dan het eerder genoemde spectrum, kan van reële toename van de desorptie gesproken worden. Deze toename was in ieder geval niet lager dan 11 %. In figuur (5.5.13) zijn de gedesorbeerde hoeveelheden waterstof van beide spectra aan elkaar gelijk gesteld. We zien dat bij een lange adsorptieduur relatief meer waterstof adsorbeert in de adsorptietoestanden die in het desorptiespectrum desorptiepieken geven met maxima die bij lage temperaturen liggen.

### 5.5.3 Conclusie.

Een vergelijking tussen gedesorbeerde hoeveelheden waterstof tijdens de opname van de TPD-spectra en de geadsorbeerde hoeveelheden waterstof bij volledige oppervlaktebedekking zoals in hoofdstuk 3 weergegeven voor de berekening van het nikkeloppervlak laat zien dat de oppervlaktebedekking voor opname van de spectra bij gebruik van katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) niet meer dan 65 % bedroeg (na standaardadsorptieprocedure 1 desorbeerde 9,51 ml  $\text{H}_2$  STP/gr.kat, na standaardadsorptieprocedure 4 desorbeerde 9,93 ml  $\text{H}_2$  STP/gr.kat, na adsorptie gedurende 16 uur bij 293 K en 101,32 kPa adsorbeerde 15,27 ml  $\text{H}_2$  STP/gr.kat (hoofdstuk 3)). Rekening houdend met de afname van het voor waterstofadsorptie beschikbare oppervlak als functie van het aantal metingen aan een monster zal dit percentage toch echt niet hoger worden dan 72 %. Dit heeft dan betrekking op het spectrum

opgenomen na standaardadsorptieprocedure 4, wat altijd het 4<sup>e</sup> spectrum is opgenomen aan één monster.

Metingen die weergegeven zullen worden in § 7 van dit hoofdstuk tonen aan dat, ondanks de grote verschillen van de toegepaste reductieprocedure bij TPD-metingen en de adsorptie-metingen in hoofdstuk 3, de nikkeloppervlakken en dus de sinte-ring hiervan met elkaar vergelijkbaar zijn als voor de opname van de TPD-spectra de standaardreductieprocedure (lange reductie) is toegepast.

Daar een hogere adsorptiedruk dan de gebruikelijke 16,67 kPa nauwelijks meer desorbaat geeft, kan gesteld worden dat waterstof, dat oorspronkelijk geadsorbeerd was, ondanks de temperatuurverlaging wordt afgepompt. Een vergelijking van de spectra opgenomen na de standaardadsorptieprocedures 3 en 1 laat zien, dat bij de gegeven pompsnelheid de desorptiepiek met een maximum bij 275 K en de bij nog lagere temperatuur optredende pieken bij kamertemperatuur worden afgepompt. Deze bij kamertemperatuur afpompbare waterstof blijft, zoals door Van Meerten<sup>19</sup> aan de hand van katalysator NZ 10 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,51 nm) is aangetoond, bij adsorptie een afname van de magnetisatie te zien geven.

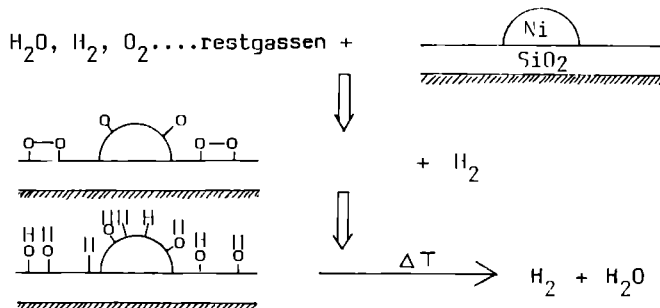
Zoals in § 7 vermeld zal worden, werd bij TPD-metingen uitgevoerd in een flowsysteem bij D.S.M. nog een TPD-piek waargenomen, die samenvalt met de desorptie rond 120 K na uitvoering van standaardadsorptieprocedure 4. Deze waterstof zou overeen kunnen komen met de zwak gebonden vorm die bij afkoelen van 293 K tot 193 K onder een druk van 101,32 kPa adsorbeert en volgens de magnetisatiemetingen van Van Meerten<sup>19</sup> geen afname van de magnetisatie te zien geeft.

De TPD-metingen van H<sub>2</sub> op silica bevestigen de resultaten gevonden bij de adsorptiemetingen dat de silica, die gebruikt is voor de bereiding van de katalysatoren waterstof bij kamertemperatuur kan adsorberen. Opvallend is, dat deze waterstof-desorptie altijd gepaard gaat met desorptie van water. Ook al zou de gemeten waterstof het gevolg zijn van fragmentatie van water, hetgeen bij de metingen op silica niet kan worden uitgesloten, dan blijft het feit bestaan dat voor elke meting waterstof geadsorbeerd moet worden om dit water te kunnen laten desorberen.

Het moeilijkst te begrijpen zijn echter de spectra opge-

nomen na standaardadsorptieprocedure 4. Het ontstaan van de zgn. "staartpiek" is hiervoor met name verantwoordelijk. Een van de opvallendste eigenschappen van deze "staartpiek" is z'n smalle vorm. Simulatie van een desorptiepiek, waarvan het piekmaximum bij 560 K ligt (figuur (5.5.14)) laat zien dat ook bij een zeer lage beginoppervlaktebedekking,  $\theta_1$ , een 2<sup>e</sup>-orde-desorptiepiek, die de adsorptietheorie van Langmuir volgt, niet zo smal kan worden. Het is dan ook niet onmogelijk dat de "staartpiek" het gevolg is van een reactie tussen desorbaat en het katalysatoroppervlak. Het meest waarschijnlijke is hierbij een reactie tussen  $H_2O$  en gereduceerd nikkel.

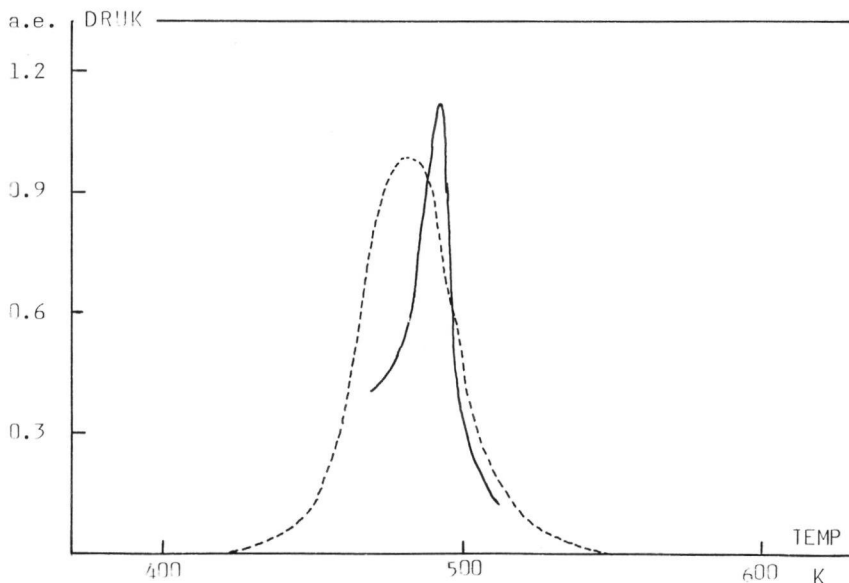
Gebleken is dat voor het ontstaan van de "staartpiek" waterstof in voldoende mate geadsorbeerd moet zijn, terwijl sterke afkoeling plaats vindt. Hierbij moeten dan molecuulgroepen ontstaan die als  $H_2O$  desorberen. Bij het afkoelen bestaat het gevaar dat de katalysator en het celplaatje als "pomp" dienst gaan doen voor het in de cel aanwezige, en op de wanden achtergebleven, restgas en water van de reductie, waardoor zuurstof aan het katalysatoroppervlak gebonden wordt, dat met waterstof OH-groepen kan vormen. Kennelijk wordt voor de zuurstofadsorptie of de OH-groepvorming de sites of de waterstof gebruikt, die na standaardadsorptieprocedure 1 desorbeert in de 275 K piek. Zoals in § 4 van dit hoofdstuk is aangegeven zou deze tot de in de literatuur genoemde  $\beta 1$ -vorm behoren. Daar er zoals in tabel (5.5.7) is aangegeven een relatie bestaat tussen de hoogte van de staartpiek en de grootte van het nikkel- resp. silicaoppervlak, is het niet onmogelijk dat waterstof spill-over plaats vindt naar zuurstofgroepen ( $O_2$ , O, OH), vastgehecht aan het silica. Schematisch kunnen bovengenoemde processen als volgt worden weergegeven :





katalysator	Ni gehalte %	hoogte staartpiek	opp. staartpiek
		Ni opp. ae	opp van het spectrum na st. ads. proc. 4
NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$ 3,84 nm)	51,00	4,18	2,19
NZ 29 ( $\delta_{\text{eff}}$ 1,89 nm)	28,55	7,27	3,89
NZ 10 ( $\delta_{\text{eff}}$ 1,51 nm)	10,44	9,90	5,85
GK 4 ( $\delta_{\text{eff}}$ 1,07 nm)	4,24	11,41	13,15
GK 1 ( $\delta_{\text{eff}}$ 0,97 nm)	1,53	19,79	11,87
GK 0 ( $\delta_{\text{eff}}$ 0,91 nm)	0,67	19,78	17,00

tabel 5.5.7  
De nikkeloppervlakken per gram.



figuur 5.5.14

— "staartpiek" van het spectrum opgenomen van  
katalysator GK 4 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,07 nm)

----- gesimuleerde desorptiepiek<sup>44</sup> uitgaande van de adsorptietheorie  
van Langmuir (2<sup>e</sup> orde); Oppervlaktebedekking bij de start van het  
spectrum  $\theta_i = 0,05$ ;  $T_{\text{max}} = 560$  K;  $N_m = 0,2 \times 10^{-4}$  mol.

Daar het ontstaan van de "staartpiek" en de waargenomen verschijnselen, waaronder het verplaatsen van de piek als functie van de toegepaste reductieprocedure niet in detail te begrijpen is, zullen verdere speculaties achterwege gelaten worden.

Het is duidelijk dat opname van TPD-spectra van katalysatoren-op-drager met complicaties gepaard kunnen gaan, die bij films en andere zuivere nikkel-metaalkatalysatoren niet optreden. Een goed onderzoek naar de aard van de spectra is dan ook gewenst, daar anders effecten, zoals een toename van de hoogte van de staartpiek per oppervlakte-eenheid nikkel (tabel (5.5.7) bij katalysatoren met een lager nikkelpercentage aan kristalliet-grootte-effecten toegeschreven kunnen worden, terwijl in dit geval waarschijnlijk neveneffecten, die verband houden met een veranderend nikkel- en silica-oppervlak per gram katalysator, een rol spelen.

Wat de reductieprocedure betreft zien we, dat we aan katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) reproduceerbaarder kunnen meten dan aan de andere katalysatoren uit de reeks. Dit was zowel het geval bij metingen aan een en hetzelfde monster als bij metingen aan verschillende monsters, nadat een zelfde reductieprocedure was toegepast. Opvallend is echter, dat de vorm van de spectra ondanks de afname van het voor waterstofadsorptie beschikbare oppervlak hetzelfde blijft. In § 7 van dit hoofdstuk zullen we zien dat een TPD-spectrum opgenomen aan een met zuurstof vergiftigd monster van katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm) in een flow-systeem bij D.S.M. duidelijk een verlaging van de beginoppervlaktebedekking van de adsorptietoestanden behorend bij de verschillende pieken te zien geeft met als gevolg een desorptiespectrum met een meer geprofileerde structuur.

Het moet dan ook niet uitgesloten worden geacht dat de afname van de desorptie als functie van het aantal metingen aan een monster eerder het gevolg is van sinteren dan van vergiftiging; een sinteren dat bevorderd zou kunnen zijn door het vrijkomen van water bij het opnemen van een spectrum na standaardadsorptieprocedure 4. Reduceren we kort i.p.v. de normale lange standaardreductie dan zien we dat vooral voor katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) het voor waterstofadsorptie beschikbare oppervlak veel groter geworden is. Dit is ook te verwachten, daar katalysator NZ 54

( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) door z'n hoge Ni % gemakkelijker zal sinteren als functie van de reductietemperatuur en de reductieduur.

Als gevolg van een langere adsorptieduur bij standaard-adsorptieprocedure 1 zien we de totale desorptie toenemen over het gehele temperatuurtraject. De bij kamertemperatuur traag verlopende waterstofadsorptie zoals vermeld in hoofdstuk 3 kan dus in ieder geval gedeeltelijk worden toegeschreven aan migratie over het oppervlak naar moeilijk bereikbare plaatsen op het oppervlak. Dat de traag adsorberende waterstof ook voor een deel gebruikt kan zijn voor adsorptie op  $\text{NiO}$ , dat eventueel ontstaan is bij het afpompen na de reductie, kan niet worden uitgesloten.

## 5.6 TPD-spectra van katalysatoren met een verschillende nikkelgehalte en een daarmee samenhangende gemiddelde kristallietgrootte

### 5.6.1 Inleiding

Op onze afdeling, fysische chemie III, te Nijmegen is door een aantal onderzoekers gekeken naar het effect dat een verschil in gemiddelde kristallietgrootte heeft op :

- benzeenhydrogenering.<sup>30</sup>
- cyclopropaanhydrogenering en -hydrogenolyse.
- methanering.

De metingen zijn uitgevoerd aan katalysatoren uit de in dit onderzoek beschouwde reeks (tabel (5.2.2)). Op de resultaten van de twee laatstgenoemde reacties zal in hoofdstuk 6 nader ingegaan worden.

Van zowel de benzeenhydrogenering als van de reactie tussen  $\text{H}_2$  en cyclopropaan kan gezegd worden, dat de eerste in zeer geringe mate en de laatste in een iets grotere mate kristallietgrootte gevoelig is (zie hoofdstuk 1). Dit kristalliet-

grootte-effect uit zich in een toename van de activiteit per oppervlakte-eenheid nikkel als men gaat van grote naar kleine deeltjes ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm  $\rightarrow$   $\delta_{\text{eff}}$  ca. 1,0 nm). Als gevolg van problemen die optreden bij de bepaling van de gemiddelde kristallietgrootte van katalysatoren met een zeer laag nikkelpercentage staat het niet geheel vast wat daar de effecten zijn. Omdat is aangetoond, dat tijdens de methaniseringsreactie veranderingen optreden in de katalysatorstructuur, zal deze reactie hier verder buiten beschouwing gelaten worden.

De waterstofdrukken waarmee de standaardreacties van benzeen en cyclopropan werden uitgevoerd bedroegen respectievelijk 79,92 kPa en 17,98 kPa. De temperatuur lag bij respectievelijk 25°C en 5°C. De waterstof-oppervlaktebedekking zal dus, gezien de resultaten in § 5.5 ook bij de reactie met cyclopropan iets groter geweest zijn dan voor de opname van de TPD-spectra.

Op grond van de resultaten, die vermeld zullen worden in § 7 van dit hoofdstuk meen ik te kunnen concluderen dat alle adsorptietoestanden, die voor de reacties van belang kunnen zijn na het uitvoeren van de standaardadsorptieprocedures 1, 3 en 4 in de opgemeten TPD-spectra aanwezig zijn geweest. Alleen de desorptie rond 120 K na standaardadsorptieprocedure 4 zal waarschijnlijk geen rol spelen. Indien alleen de waterstof behorend tot een bepaalde piek in het TPD-spectrum actief is bij deze reacties, dan zouden de kristallietgrootte-effecten te begrijpen zijn, indien relatief gezien de waterstof gebonden in deze toestand zou toenemen bij een kleinere gemiddelde kristallietgrootte van de katalysatoren. Aben e.a.<sup>37</sup> meenden een dergelijk effect waar te nemen voor door alumina gedragen Pt-katalysatoren. Een relatief zwak gebonden vorm van waterstof, die afnam als de dispersie toenam, kon gecorreleerd worden met de gemeten specifieke activiteit voor de benzeen-hydrogenering.

### 5.6.2 Resultaten

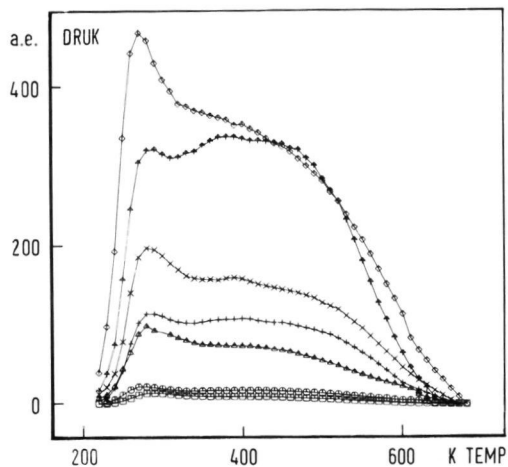
De TPD-spectra zijn opgenomen van de katalysatoren die staan weergegeven in tabel (5.2.2). De grootheden waarmee deze katalysatoren gekarakteriseerd worden staan in tabel (3.2) en (3.5).

Alle monsters hebben voor opname van de spectra de lange standaardreductie ondergaan.

In figuur (5.6.1) zien we van alle katalysatoren het spectrum dat is opgenomen na standaardadsorptieprocedure 1, omgerekend naar één gram katalysator. Zoals we zien komt de volgorde, die de katalysatoren aanhouden in de mate van desorptie, overeen met de grootte van het nikkeloppervlak, dus met de waterstofadsorptiecapaciteit bij adsorptiemetingen bij een druk van 101,23 KPa, een temperatuur van 293 K en een duur van 16 uur. In figuur (5.6.2) zijn deze hoeveelheden geadsorbeerde waterstof uitgezet tegen de uit de spectra van figuur (5.6.1) berekende geadsorbeerde hoeveelheden waterstof die vrijkwamen door de opname van de spectra. We zien dat alle katalysatoren voor opname van de spectra een oppervlaktebedekking van ongeveer 65 % hadden.

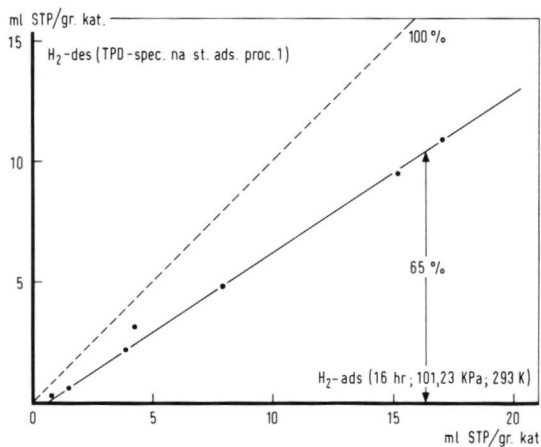
In figuur (5.6.3) zijn de gedesorbeerde hoeveelheden waterstof aan elkaar gelijk gesteld. We zien dat er geen verband bestaat tussen de gemiddelde kristallietgrootte van de katalysatoren en de vorm van de spectra. Dit zelfde resultaat kunnen we waarnemen als we kijken naar de figuren (5.6.4) en (5.6.5). Hierin zijn de piekhoogten van de eerste piek op dezelfde hoogte genormeerd. De spectra zijn opgenomen na respectievelijk het uitvoeren van standaardadsorptieprocedure 1 (figuur (5.6.4)) en standaardadsorptieprocedure 3 (figuur (5.6.5)).

In figuur (5.6.6) is uitgezet de bij kamertemperatuur zwak gebonden waterstof tegen de waterstofadsorptie die plaats vindt als elk nikkelatoom in het oppervlak een H-atoom bindt ( $H/Ni_s = 1$ ). We zien dat deze zwak gebonden waterstof, waarvoor als maat genomen is het verschil tussen de gedesorbeerde hoeveelheden waterstof na uitvoeren van de standaardadsorptieprocedures 1 en 3, bij alle katalysatoren ongeveer 30 % van het niet op silica-adsorptie gecorrigeerde nikkeloppervlak in beslag neemt. Ook de desorptie in de 190 K piek, die ontstaat na uitvoering van standaardadsorptieprocedure 4, is niet gevoelig voor de verschillen in gemiddelde kristallietgrootte van de gebruikte katalysatoren. Als maat voor de desorptie in de 190 K piek is genomen de desorptie tussen 120 en 220 K. Deze desorptie uitgezet tegen de totale desorptie van het daarbij behorende spectrum levert voor de reeks katalysatoren een rechte op (zie figuur (5.6.7), waarmee berekend



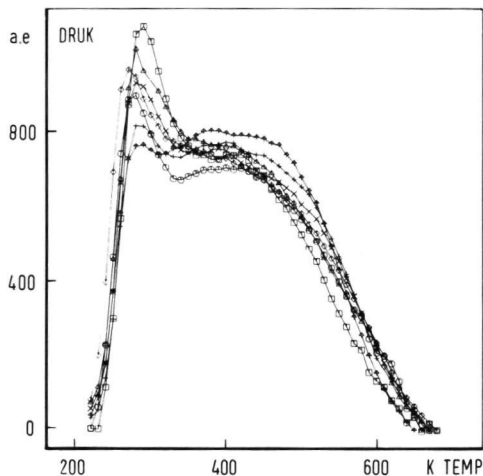
figuur 5.6.1

TPD-spectra (druk/gram.kat) van katalysatoren met verschillende effectieve kristallietgrootte na stand.ads.proc.1.  $\diamond$ - $\diamond$  NZ 29 ( $d_{eff}$  1,89 nm);  $\nabla$ - $\nabla$  NZ 54 ( $d_{eff}$  3,84 nm);  $\times$ - $\times$  NZ 10 ( $d_{eff}$  1,51 nm);  $+$ - $+$  NZ 5 ( $d_{eff}$  1,20 nm);  $\triangle$ - $\triangle$  GK 4 ( $d_{eff}$  1,07 nm);  $\ominus$ - $\ominus$  GK 1 ( $d_{eff}$  0,97 nm);  $\boxplus$ - $\boxplus$  GK 0 ( $d_{eff}$  0,91 nm).



figuur 5.6.2

Waterstofdesorptie per gr.kat. na opname van een TPD-spectrum (st.ads.proc.1) uitgezet tegen de waterstofadsorptie per gr.kat bij  $P=101,32$  kPa,  $T=293$  K adsorptieduur 16 uur ( $N_{H(ads)}/N_{N_2(opp)}=1$ ) voor katalysatoren met een verschillende effectieve kristallietgrootte.

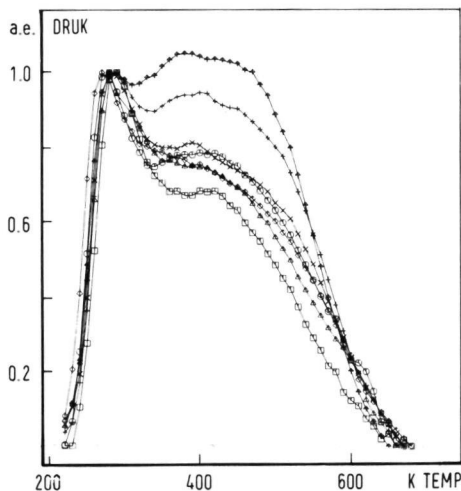


figuur 5.6.3

TPD-spectra (druk/gram.kat) van katalysatoren met verschillende effectieve kristallietgrootte na stand. ads. proc. 1.

Spectra genormeerd op gelijke hoeveelheden gedesorbeerde  $H_2$ .

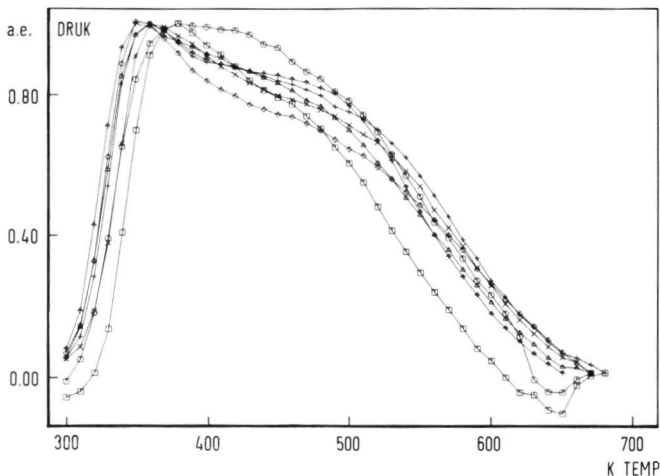
—NZ 54 ( $d_{eff}$  3,84 nm); —◇—NZ 29 ( $d_{eff}$  1,89 nm); —×—NZ 10 ( $d_{eff}$  1,51 nm);  
—+—NZ 5 ( $d_{eff}$  1,20 nm); —△—GK 4 ( $d_{eff}$  1,07 nm); —○—GK 1 ( $d_{eff}$  0,97 nm);  
—□—GK 0 ( $d_{eff}$  0,91 nm).



figuur 5.6.4

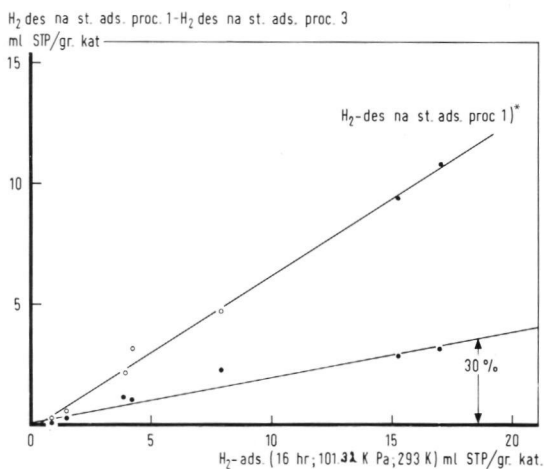
TPD-spectra (druk/gram.kat) van katalysatoren met verschillende effectieve kristallietgrootte, na stand. ads. proc. 1. Spectra genormaliseerd op een gelijke waterstofdesorptie op het eerste piekmaximum.

—NZ 54 ( $d_{eff}$  3,84 nm); —◇—NZ 29 ( $d_{eff}$  1,89 nm); —×—NZ 10 ( $d_{eff}$  1,51 nm);  
—+—NZ 5 ( $d_{eff}$  1,20 nm); —△—GK 4 ( $d_{eff}$  1,07 nm); —○—GK 1 ( $d_{eff}$  0,97 nm);  
—□—GK 0 ( $d_{eff}$  0,91 nm).



figuur 5.6.5

TPD-spectra van katalysatoren met een verschillende effectieve kristallietgrootte, opgenomen na stand.ads.proc.3. Spectra genormaliseerd op een gelijke waterstofdesorptie op het eerste piekmaximum. —◇— NZ 29 ( $\sigma_{eff}$  1,89 nm); —×— NZ 10 ( $\sigma_{eff}$  1,51 nm); —+— NZ 5 ( $\sigma_{eff}$  1,20 nm); —△— GK 4 ( $\sigma_{eff}$  1,07 nm); —○— GK 1 ( $\sigma_{eff}$  0,97 nm); —□— GK 0 ( $\sigma_{eff}$  0,91 nm).

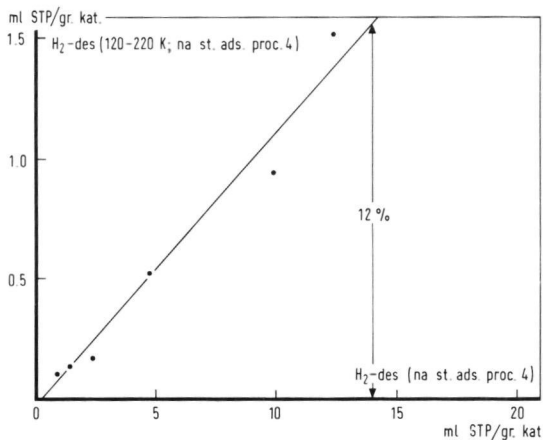


)\* Vergelijk figuur (5.6.2)

figuur 5.6.6

Verskil in waterstofdesorptie per gr. kat. na opname van spectra na stand. ads.proc. 1 en stand. ads. proc. 3 uitgezet tegen waterstofadsorptie per gr. kat. bij  $P=101,32$  kPa,  $T=293$  K, adsorptieduur 16 uur ( $N_H(ads)/N_{H_2}(opp)=1$ ) voor katalysatoren met een verschillende effectieve kristallietgrootte.





figuur 5.6.7

Waterstofdesorptie tussen 120 en 220 K per gr. kat. na stand.ads.proc.4 uitgezet tegen de totale desorptie per gr. kat. na stand.ads.proc.4 voor TPD-spectra opgenomen van katalysatoren met een versch. effectieve kristallietgrootte.

kan worden dat de desorptie in deze piek rond de 12 % zal be-  
dragen.

Uit de spectra, opgenomen na uitvoering van de verschil-  
lende adsorptieprocedures, is vaak alleen het piekmaximum van de  
eerste desorptiepiek af te lezen. Zowel de 190 K desorptiepiek  
na standaardadsorptieprocedure 4 als de 275 K desorptiepiek na  
standaardadsorptieprocedure 1 geven geen verschuiving in de piek-  
maxima te zien die gecorreleerd kunnen worden met de gemiddelde  
kristallietgrootte van de katalysatoren. Uit tabel (5.6.1) kunnen  
we aflezen dat het piekmaximum van de 1<sup>e</sup> piek na het uitvoeren  
van standaardadsorptieprocedure 3 naar een hogere temperatuur  
verschuift bij het kleiner worden van de kristallieten.

### 5.6.3 Conclusie

We hebben in de figuren (5.6.2) en (5.6.6) gezien dat er  
voor alle katalysatoren hetzelfde verband bestaat tussen water-

katalysator	TPD-spectrum na standaardadsorptie-procedure 3 $T_{\max}$ 1 <sup>e</sup> piek (K)
NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$ 3,84 nm)	350
NZ 29 ( $\delta_{\text{eff}}$ 1,89 nm)	350
NZ 10 ( $\delta_{\text{eff}}$ 1,51 nm)	360
NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$ 1,20 nm)	360
GK 4 ( $\delta_{\text{eff}}$ 1,07 nm)	360
GK 1 ( $\delta_{\text{eff}}$ 0,97 nm)	380
GK 0 ( $\delta_{\text{eff}}$ 0,91 nm)	380

*tabel 5.6.1*

stofadsorpties, berekend uit de TPD-spectra, en waterstofadsorpties, die gemeten werden voor het berekenen van het nikkeloppervlak. Geconcludeerd kan worden, dat alle katalysatoren hetzelfde reageren op de verschillende adsorptie-omstandigheden waar hier sprake van is. Rekening houdend met de meetfout mogen we stellen, dat alle katalysatoren in principe dezelfde vorm van TPD-spectra hebben. Het waterstofadsorptie- en -desorptiegedrag is dus niet gevoelig voor structuurveranderingen aan het oppervlak van katalysatoren met een kristallietgroottebereik dat ligt tussen de 0,9 en 3,84 nm.

In § 4 van dit hoofdstuk hebben we gezien dat metingen aan verschillende éénkristalvlakken, zoals beschreven in de literatuur, nagenoeg dezelfde waterstofdesorptiepieken geven (de zgn.  $\beta_1$ - en  $\beta_2$ -pieken). In deze pieken waren dan ook niet direkt kristallietgrootte-effecten te verwachten. Echter, ook desorpties in de andere pieken leveren geen kristallietgrootte-effecten op, hetgeen wel te verwachten zou zijn als b.v. een van de desorptiepieken met adsorptie op nikkelsilicaat verband hield en het halve bollen model van toepassing is (zie

§ 3.1). Onderzoekingen van Scholten en Konvalinka<sup>6,32</sup> laten bovendien nog zien dat de TPD-spectra van waterstof op Pd-opgeactiveerde-kool veel op die van de hiergebruikte nikkel-op-silica-katalysatoren gelijken (zie ook § 7 van dit hoofdstuk).

Zoals in de inleiding (hoofdstuk 1) is vermeld, zijn er toch activiteitsverschillen gemeten bij reacties tussen benzeen en  $H_2$  (benzeenhydrogenering)<sup>30</sup> en tussen cyclopropan en  $H_2$  (cyclopropanhydrogenering - hydrogenolyse) op dezelfde reeks van katalysatoren. Deze activiteitsverschillen lijkt men dan ook eerder te moeten toeschrijven aan structuurgevoeligheid voor adsorptie van benzeen, respectievelijk cyclopropan. Deze conclusies komen dus niet overeen met die van Aben e.a.<sup>31</sup> voor Pt-op-alumina.

Een probleem van de in dit onderzoek gemeten TPD-spectra is, dat na de adsorptieprocedure altijd wordt afgepompt gedurende een tijdsinterval, dat voor alle monsters nagenoeg hetzelfde is. Daar de katalysatoren bij een gelijkblijvende monstergrootte een verschillend nikkeloppervlak hebben, bestaat het gevaar, dat bij een klein oppervlak relatief gezien meer wordt afgepompt dan bij een groot oppervlak. Een afpompen dat vooral tot verkleining van de lage temperatuurpieken zal leiden. Hierdoor kunnen bestaande effecten onzichtbaar worden. Een lagere beginbedekking van de eerste piek zou echter een verschuiving van het piekmaximum naar een hogere temperatuur tot gevolg moeten hebben. Overigens moet men wel voorzichtig zijn bij de bepaling van het piekmaximum in spectra met elkaar sterk overlappende pieken. Het echte piekmaximum en het uit het spectrum af te lezen piekmaximum kunnen onder invloed van naburig gelegen pieken wel eens niet samen-vallen.

## 5.7 Vergelijking van metingen, uitgevoerd in een statisch U.H.V.-systeem, met metingen, uitgevoerd in een flowsysteem

Dit gedeelte van mijn onderzoek is mede mogelijk gemaakt door de metingen die zijn uitgevoerd in de groep van Prof. Dr. J.J.F. Scholten bij D.S.M.

### 5.7.1 Inleiding

Daar de TPD-metingen, die door mij zijn uitgevoerd in een statisch U.H.V.-systeem, vergeleken worden met activiteits- en waterstofadsorptiemetingen, die zijn uitgevoerd in een flowsysteem, is het van belang om te weten of hierdoor ongewenste verschillen in katalysatoroppervlak zijn ontstaan. Verschillen die het gevolg zouden kunnen zijn van :

a) het onder andere omstandigheden uitvoeren van de reductie-procedure;

b) de mate waarin het oppervlak schoon is.

ad a) Belangrijke verschillen zouden kunnen ontstaan, omdat in een statisch systeem de waterstofflow langs het katalysatorbed loopt en er niet doorheen gaat. De hoogte van het katalysatorbed is echter veel kleiner dan in een flowsysteem.

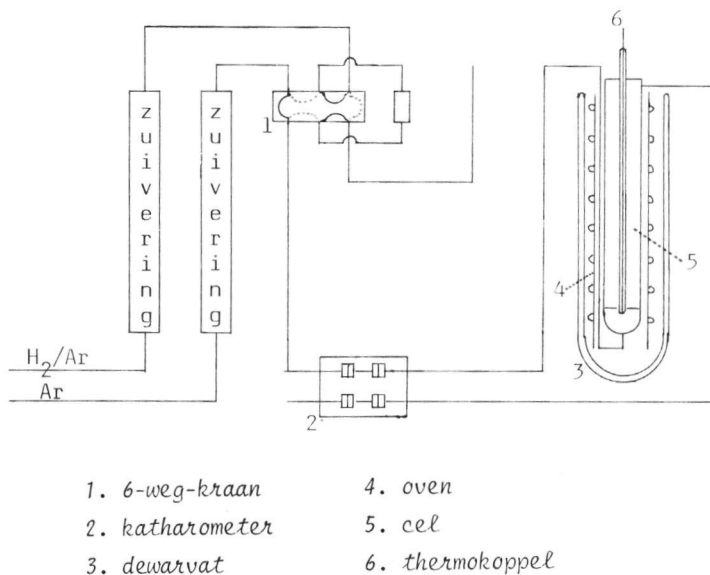
ad b) In een U.H.V.-systeem werkt men in een extreem zuivere omgeving, hetgeen contaminatie van het oppervlak tot een minimum beperkt; een contaminatie, die in een flowsysteem groter is en zowel bij TPD- als bij activiteitsmetingen aanwezig zal zijn. Gezien de grootte van de nikkeloppervlakken, die bij metaal-op-drager gebruikelijk zijn, zou echter zowel in een statisch U.H.V.-systeem als in een flowsysteem het door de restatmosfeer aangetaste oppervlak te verwaarlozen moeten zijn. Hetzelfde geldt voor kleine hoeveelheden verontreiniging in het dragergas.

Om te onderzoeken of TPD-experimenten uitgevoerd in een flowsysteem overeenkomen met experimenten uitgevoerd in een statisch U.H.V.-systeem zijn bij D.S.M. metingen verricht aan drie katalysatoren uit onze reeks, de NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm), de NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm) en de GK 0 ( $\delta_{\text{eff}}$  0,91 nm).

### 5.7.2 Experimentele methoden in het flowsysteem

De metingen werden uitgevoerd in de apparatuur, zoals beschreven door J.A. Konvalinka en J.J.F. Scholten<sup>6</sup>.

Schematisch weergegeven zag deze er als volgt uit :



figuur 5.7.1

De waterstof was door Ag/Pd gezuiverd en de argon (99.998 % zuiver) werd eerst door een kolom geleid, die gevuld was met moleculaire zeven en met gereduceerde Ni/SiO<sub>2</sub>. Om de cel bevond zich een oven en een dewarvat voor vloeibare stikstof voor het opwarmen en afkoelen van de katalysator. De waterstofdruk tijdens

de opname van de spectra werd geregistreerd m.b.v. een katharometer.

Bij de reductie werd de katalysator langzaam opgewarmd in een flow  $H_2$  van 30 liter per uur tot  $450^{\circ}C$ . Vervolgens werd onder deze omstandigheden 20 uur gereduceerd, waarna 2 uur bij  $500^{\circ}C$  en een flow van 10 liter per uur werd nagereduceerd. Deze reductie-omstandigheden komen goed overeen met die, welke als standaard gebruikt zijn bij de metingen in het statische systeem. Na de reductie koelde men af in stilstaande argon of in stromende waterstof. Als dit laatste het geval was, vond tevens de adsorptie voor de eerste meting plaats.

Het is gebleken dat afkoelen in stromende argon gedurende 8 uur ondanks de toegepaste zuivering leidde tot een aanzienlijke vergiftiging van het oppervlak. Door in stilstaande argon af te koelen werd deze vergiftiging verwaarloosbaar klein.

Behalve door afkoelen in een waterstofstroom werd adsorptie voor de opname van de TPD-spectra uitgevoerd door het overleiden van een flow waterstof bij kamertemperatuur of lagere temperatuur, of door pulsen. Bij pulsen werd m.b.v. een 6-wegkraan van Becker (zie figuur (5.7.1)) een constant volume waterstof in argon met bekende samenstelling en druk met de argonstroom meegevoerd. Door de katharometer vóór adsorptie op een  $H_2$ /argon-puls te ijken, kan men de waterstofadsorptie per puls berekenen door na adsorptie met de katharometer te registreren hoeveel  $H_2$  niet door de katalysator is opgenomen. Op deze wijze kon de totale waterstofadsorptie gemeten worden, die voor de opname van de TPD-spectra had plaatsgevonden. In vergelijking met de standaardadsorptiemetingen in het statische systeem was de druk tijdens het pulsen (9,9 %  $H_2$  in argon, d.i. ca. 9,9 kPa) lager dan de daar gebruikte standaardadsorptiedruk van 16,7 kPa. Adsorptie in stromende waterstof vond bij hogere druk plaats (ongeveer  $P = 101,32$  kPa).

Bij de opname van de TPD-spectra werd  $10^{\circ}$  per minuut opgewarmd, terwijl de argonflow  $16,63 \text{ cm}^3$  per minuut bedroeg. In het statische systeem was de opwarm snelheid  $20^{\circ}$  per minuut en de pompsnelheid 23,5 liter per seconde.

Daar de metingen in het flow en het statische systeem zijn uitgevoerd in apparatuur, die bij het opbouwen en het operationeel

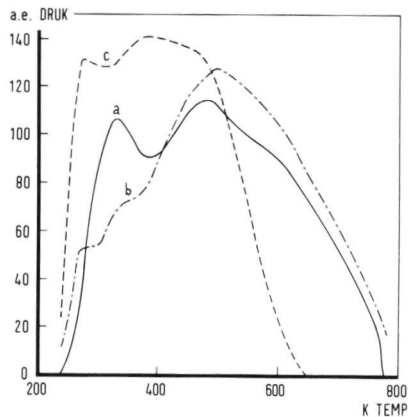
CODE	afkoelen na de reductie in	adsorptie procedure	starttemperatuur spectrum K
NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$ 3,84 nm)			
NZ 54/07/DSM	stromende H <sub>2</sub>		153
NZ 54/08/DSM	stilstaande Ar	H <sub>2</sub> -stroom bij 297 en 226 K	226
NZ 54/09/DSM	stilstaande Ar	Pulsen met H <sub>2</sub> bij 297 en 233 K	233
NZ 54/10/DSM	stilstaande Ar	H <sub>2</sub> -stroom bij 297 K	297
NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$ 1,20 nm)			
	stromende Ar	Pulsen met H <sub>2</sub> bij 297 en 234 K	234
GK 0 ( $\delta_{\text{eff}}$ 1,07 nm)			
	stromende H <sub>2</sub>		150

tabel 5.7.1

maken niet op elkaar was afgestemd, was het bij veel metingen niet mogelijk de meetomstandigheden zoveel als theoretisch mogelijk op elkaar af te stemmen. In tabel (5.7.1) staan de meetomstandigheden weergegeven, waaronder de metingen bij D.S.M. zijn uitgevoerd. Voor de uitvoering van de metingen in het statische systeem verwijs ik naar § 5.2.1.

### 5.7.3 Resultaten

Door de veel lagere flowsnelheid  $S$  en de tweemaal zo lage opwarmsnelheid  $\beta$  is de factor  $\frac{S}{\beta}$  in het flowsysteem ongeveer  $10^5$  maal zo klein als in het statische systeem. Dit geeft theoretisch een verschuiving van de TPD-pieken naar hogere temperatuur.



figuur 5.7.2

Spectra van katalysator NZ 54 ( $d_{eff}$  3,84 nm) opgenomen in een flow-en een statisch systeem. flowsysteem; (a) NZ 54/08/DSM, (b) NZ 54/09/DSM. De adsorptieprocedures staan weergegeven in tabel (5.7.1). statisch systeem; (c) NZ 54/St 1/NM (standaardadsorptieprocedure 1). De spectra zijn genormaliseerd op gelijke hoeveelheden gedesorbeerde waterstof.



De grootte van deze verschuiving hangt samen met de aangenomen waarde voor de entropie en de keuze van de adsorptie-isotherm.

In de figuren zijn alle spectra, die zijn opgemeten, genormeerd op de hoeveelheid  $H_2$  die gedesorbeerd is in het spectrum, dat is opgenomen in het flowsysteem. In figuur (5.7.2) wordt een spectrum, dat is opgenomen volgens standaardprocedure 1 aan een monster van katalysator NZ 54 ( $\delta_{eff}$  3,84 nm) ((NZ 54/St1/Nm)(c)) vergeleken met twee spectra, die zijn opgenomen aan monsters van deze zelfde katalysator in het flowsysteem ((NZ 54/08/DSM,(a)), (NZ 54/09/DSM,(b))). De spectra c en b zijn genormaliseerd op spectrum a. Bij spectrum a vond de adsorptie plaats onder toevoeging van waterstof in pulsen. Bij spectrum b werd  $H_2$  door het katalysatorbed geleid bij atmosferische druk. Aan deze 2 spectra kunnen we zien dat ook in een flowsysteem de  $H_2$ -druk tijdens de adsorptie invloed heeft op de onderlinge verhouding van de pieken. Ook hier neemt bij hogere adsorptiedruk de eerste piek in het spectrum verhoudingsgewijs toe. Een toename die tot gevolg heeft, dat de eerste twee pieken in spectrum b niet afzonderlijk zijn waar te nemen, waardoor blijkt dat oplosend vermogen en adsorptie-omstandigheden nauw met elkaar verbonden zijn. Vergelijken we deze twee in het flowsysteem opgenomen spectra met het spectrum opgenomen in het statische systeem, dan zien we dat in het statische systeem drie desorptiepieken aanwezig zijn ( $T_m = 275$  K,  $T_m = 368$  K,  $T_m = 498$  K) en in het flowsysteem vier desorptiepieken ( $T_m = 280$  K, schouder bij 345 K,  $T_m = 480$  K en een schouder bij 600 K). Voor de pieken in spectrum c (statische systeem) heb ik de adsorptiewarmtes berekend volgens de methode, die ontwikkeld is door Cvetanovic <sup>4</sup> en Rasser <sup>5</sup>. Hierbij is uitgegaan van de adsorptietheorie van Langmuir. De entropieën zijn berekend onder aanname, dat bij de adsorptie alle vrijheidsgraden van translatie verloren gaan <sup>14</sup>.

Op grond van de resultaten in § (5.2) werd aangenomen, dat de hoge temperatuurpieken ieder ongeveer 40 % en de lage temperatuurpiek ongeveer 20 % van de totale desorptie bedroeg. Vanwege het afpompen van de lage temperatuurpiek werd de beginbedekking in deze adsorptietoestand op 0,5 geschat. Voor de andere desorptiepieken werd een  $\theta_i$  van 1,0 aangenomen. Indien de spectra worden opgenomen onder volledig vrije readsorptie dan kan men

N <sup>o</sup>	CODE	H <sub>2</sub> -desorpt. ml STP/gr. kat		H <sub>2</sub> -adsorpt. ml STP/gr. kat	H <sub>2</sub> -adsorpt. b <sub>1j</sub> N <sub>H</sub> / N <sub>N<sub>1</sub>S</sub>	r <sub>1j</sub>
	NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$ 3,84 nm)				15,27	
k	NZ 54/10/DSM	11,87	k=0,6m			I
l	NZ 54/St3/Nm	6,67	l=0,7p			
m	NZ 54/08/DSM	14,26				
n	NZ 54/09/DSM	10,46		9,87		II
p	NZ 54/St1/Nm	9,51				
q	NZ 54/07/DSM	15,39	q=1,08m			
r	NZ 54/St4/Nm	9,93	r=1,04p			III
	NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$ 1,20 nm)				4,19	
s	NZ 5/07/DSM	1,44		4,2		
t	NZ 5/St1/Nm	3,15				
	GK 0 ( $\delta_{\text{eff}}$ 0,91 nm)				0,859	
x	GK 0/DSM	0,89				
y	GK 0/St4/Nm	0,24				

tabel 5.7.2

$\emptyset_m$ , de oppervlaktebedekking op het piekmaximum, gelijk stellen aan  $0,5 \emptyset_1$ . Bij volledige bezetting van het oppervlak nemen we, op grond van later te bespreken resultaten, aan dat bij volledige bedekking ieder van de desorptiepieken 25 % van het totaal aantal sites omvat. Op grond van bovenstaande gegevens kunnen we  $N_m$ , het aantal mol H<sub>2</sub> dat in een oppervlaktetoestand geadsorbeerd is, bij  $\emptyset_1 = 1$  berekenen. De totale desorptie in spectrum standaard 1 bedraagt ruim 60 % van de adsorptie, die plaats vindt bij adsorptiemetingen ter bepaling van het nikkeloppervlak (tabel (5.7.2)). De geschatte  $N_m$ - en  $\emptyset_1$ -waarden sluiten bij dit resultaat aan.

Statistisch systeem						
monstergrootte		46,8 mgr				
apparatuur konstanten		pompkonstante		23,5 l/sec.		
		opwarmsnelheid		20 <sup>0</sup> /min.		
Ø <sub>1</sub> voor het gehele oppervlak na standaardadsorptieprocedure 1 en 4 bedraagt 60 %						
Adsorptie en desorptie verlopen volgens adsorptietheorie van Langmuir						
CODE	opgem. T <sub>m</sub>	gesch. orde	gesch. Ø <sub>m</sub>	geschatte A*	N <sub>m</sub> gr.mol	berekende -ΔH <sup>0</sup> <sub>ads</sub> kJ/mol
NZ 54 (δ <sub>eff</sub> 3,84 nm)						
NZ 54/St1/Nm	275	2 <sup>e</sup>	0,25	1,151x10 <sup>5</sup>	0,7985x10 <sup>-5</sup>	68,39
NZ 54/St1/Nm	368	2 <sup>e</sup>	0,5	1,401x10 <sup>5</sup>	0,7985x10 <sup>-5</sup>	98,65
NZ 54/St1/Nm	498	2 <sup>e</sup>	0,5	1,4327x10 <sup>5</sup>	0,7985x10 <sup>-5</sup>	134,71
NZ 54/St4/Nr	190	1 <sup>e</sup>	0,2	7,58x10 <sup>4</sup>	0,7985x10 <sup>-5</sup>	46,57
NZ 54/St4/Nr	190	2 <sup>e</sup>	0,2	7,58x10 <sup>4</sup>	0,7985x10 <sup>-5</sup>	45,56

tabel 5.7.3

Door aan te nemen dat zowel de adsorptie-entropie ΔS<sup>0</sup> (A\* = exp ΔS<sup>0</sup>/R) als de adsorptiewarmte -ΔH<sub>ads</sub> onafhankelijk zijn van de temperatuur en de oppervlaktebedekking Ø, kan men ΔH<sub>ads</sub> m.b.v. de volgende formules berekenen :

1<sup>e</sup> orde  $\frac{\text{adsorptie}}{\text{desorptie}}$

$$2 \ln T_m - \ln \beta = \frac{-\Delta H_{\text{ads}}}{RT_m} + \ln \frac{-\Delta H_{\text{ads}}}{R} + \ln \left( 4 \frac{(1-\delta_m)^2 S_a}{SA^*} \right) \quad (20)$$

Flowsysteem					
apparatuur konstanten      monstergrootte 114 mgr NZ 54 <div style="text-align: right;">(<math>\delta_{\text{eff}}</math> 3,84 nm)</div> flowsnelheid $16,63 \times 10^{-3}$ l/min opwarmsnelheid $10^0$ /min					
Schatting van $\emptyset_i$ voor het gehele oppervlak : $\emptyset_1 = 75 \%$ bij spectra opgenomen vanaf 220 K $\emptyset_1 = 87,5 \%$ bij spectra opgenomen vanaf 153 K					
Adsorptie en desorptie verlopen volgens adsorptietheorie van Langmuir					
$-\Delta H_{\text{ads}}^0$ kJ/mol	geschatte orde	geschatte $\emptyset_m$	geschatte $A \cdot \exp \Delta S/R$	$N_m$ gr.mol	berekende $T_m$ K
68,39	2 <sup>e</sup>	0,5	$1,151 \times 10^5$	$0,01945 \times 10^{-3}$	ca. 390
98,65	2 <sup>e</sup>	0,5	$1,401 \times 10^5$	$0,01945 \times 10^{-3}$	ca. 550
134,71	2 <sup>e</sup>	0,5	$1,4327 \times 10^5$	$0,01945 \times 10^{-3}$	ca. 740
46,57	1 <sup>e</sup>	0,25	$7,58 \times 10^4$	$0,01945 \times 10^{-3}$	ca. 295
45,56	2 <sup>e</sup>	0,25	$7,58 \times 10^4$	$0,01945 \times 10^{-3}$	ca. 300

tabel 5.7.4

2<sup>e</sup> orde  $\frac{\text{adsorptie}}{\text{desorptie}}$

$$2 \ln T_m - \ln \beta = \frac{-\Delta H_{\text{ads}}}{RT_m} + \ln \frac{-\Delta H_{\text{ads}}}{R} + \ln \left( \frac{(1-\emptyset_m)^3 S_a}{SA \cdot 3 \emptyset_m} \right) \quad (21)$$

(De afleiding van deze formules verloopt analoog aan die beschreven in § (5.4.2) formules 13 t/m 16 voor een 2<sup>e</sup> orde adsorptie-, desorptieproces, waarbij werd uitgegaan van een temperatuurafhankelijk desorptie-entropie,  $\Delta S^0 = f(T)$ ). Voor de desorptiepieken in het spectrum opgenomen na standaardadsorptieprocedure 1 (zie ook § (5.4)) is aangenomen, dat de adsorptie dissociatief via een

experimenteel statisch systeem	theoretisch flowsysteem		experimenteel Flow systeem D.S.M.			
			NZ 54/07	NZ 54/08	NZ 54/09	NZ 54/10
$T_m$ K	$T_m$ K		$T_m$ K	$T_m$ K	$T_m$ K	$T_m$ K
190	ca. 295		290	320	280	
275	ca. 390		380 *		345	390
368	ca. 550		480	480	480	500
498	ca. 740		600 *	ca. 600 K		

\* Schouder

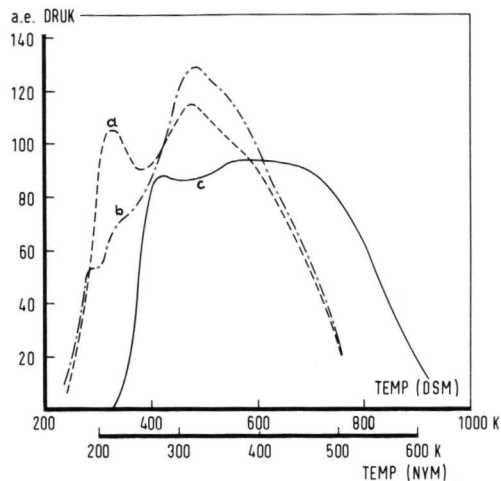
tabel 5.7.5

2<sup>e</sup> orde-proces verloopt. De geschatte grootheden, de apparatuur-konstanten voor het statische systeem en de berekende  $\Delta H_{ads}$ -waarden staan weergegeven in tabel (5.7.3). Met behulp van deze berekende  $\Delta H_{ads}$ -waarden kan worden afgeleid bij welke  $T_m$ -waarden, de waterstof, die in deze toestanden geadsorbeerd was, gedesorbeerd zou zijn als de metingen waren uitgevoerd in het flowsysteem (tabel (5.7.4)).

Uit deze tabel blijkt dat de 275 K piek in het statische systeem overeenkomt met de schouder bij 345 K, de 368 K piek met de 440 K piek en de 498 K piek met de schouder bij 600 K van het spectrum opgenomen in het flowsysteem. Zetten we deze  $T_m$ -waarden tegen elkaar uit dan zien we :

$$T_m (\text{flowsysteem}) = 1,5 T_m (\text{statisch systeem}).$$

In tabel (5.7.5) worden deze verwachte  $T_m$ -waarden uit tabel (5.7.4) vergeleken met de experimenteel verkregen  $T_m$ -waarden van verschillende in het flowsysteem opgenomen spectra. De overeenkomst is goed te noemen. We zien dat de 275 K piek uit het flowsysteem in het spectrum opgenomen in het statische systeem niet aanwezig is. Dit kan aanschouwelijk gemaakt worden door bovengenoemde spectra met aangepaste x-assen in één grafiek uit te zetten (figuur (5.7.3)). We moeten er wel rekening mee houden



figuur 5.7.3

Spectra van katalysator NZ 54 ( $\delta_{eff}$  3,84 nm) opgenomen in een flowsysteem; (a) NZ 54/08/DSM, (b) NZ 54/09/DSM.

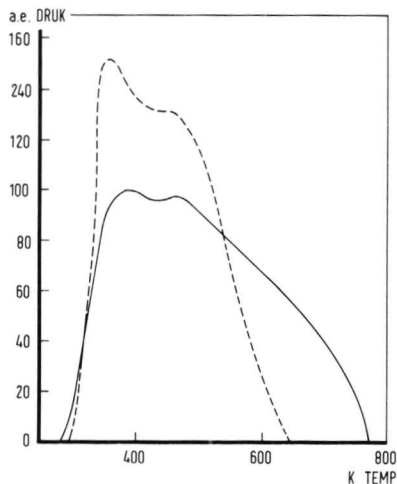
De adsorptieprocedures staan weergegeven in tabel (5.7.1).

statisch systeem; (c) NZ 54/St 1/NM (standaardadsorptieprocedure 1)

dat ook de piekvorm verandert bij een wijziging van de verschillende konstanten. Bekijken we in tabel (5.7.2) de gedesorbeerde hoeveelheden waterstof (rij I) dan zien we dat voor spectrum NZ 54/09/D.S.M. de geadsorbeerde en gedesorbeerde hoeveelheden waterstof goed overeenkomen. Deze desorptie, die volgde op adsorptie bij ongeveer 10 kPa, ligt in dezelfde orde van grootte als de desorptie in het statische systeem, na adsorptie bij 16,67 kPa. In beide gevallen was de desorptie ruim 60 % van de adsorptie, die gemeten werd bij adsorptiemetingen ter bepaling van het nikkeloppervlak.

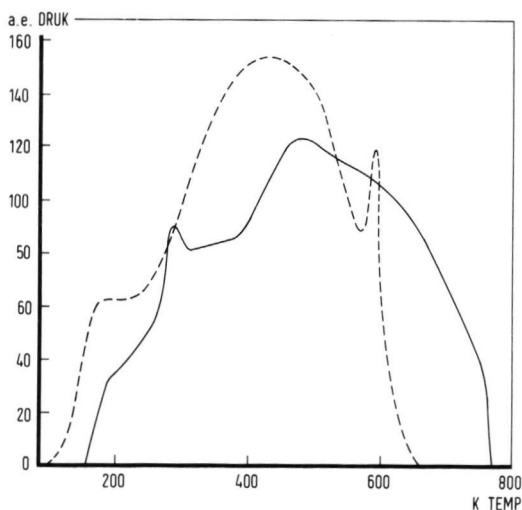
Spectrum NZ 54/08/D.S.M. gaf een desorptie, die in de buurt lag van de 100 %. In het flowsysteem was de flow kennelijk zo laag, dat door af te koelen naar 230 K bijna alle geadsorbeerde waterstof kan worden vastgehouden.

In figuur (5.7.4) zien we twee spectra van katalysator NZ 54 ( $\delta_{eff}$  3,84 nm), opgenomen vanaf kamertemperatuur NZ 54/10/D.S.M (a) en NZ 54/St3/Nm (b). Spectrum (a) werd opgenomen nadat waterstofadsorptie had plaatsgevonden door het bij kamertempera-



figuur 5.7.4

Spectra van katalysator NZ 54 ( $d_{eff}$  3,84 nm) opgenomen in een flowsysteem; — NZ 54/10/DSM (adsorptieprocedure zie tabel (5.7.1). statisch systeem; --- NZ 54/St 3/NM (standaardadsorptieprocedure 3). Spectra zijn genormaliseerd op gelijke hoeveelheden gedesorbeerde waterstof.



figuur 5.7.5

Spectra van katalysator NZ 54 ( $d_{eff}$  3,84 nm) opgenomen in een flowsysteem; — NZ 54/07/DSM (adsorptieprocedure zie tabel (5.7.1). Statisch systeem; --- NZ 54/St 4/NM (standaardadsorptieprocedure 4). Spectra zijn genormaliseerd op gelijke hoeveelheden gedesorbeerde waterstof.

tuur overleiden van een waterstofstroom. Het spectrum, opgenomen in het flowsysteem, heeft weer een piek meer als het spectrum, opgenomen in het statische systeem. De daarin aanwezige 380 K piek komt overeen met de 460 K piek uit het spectrum, opgenomen in een flowsysteem, de 460 K is de desorptie in de schouderpiek bij 600 K. Bekijken we de hoeveelheid  $H_2$  die desorbeert, dan zien we in tabel (5.7.2) (rij I), dat  $H_2$ -desorptie na 101,32 KPa-adsorptie (flowsysteem) weer veel groter dan desorptie na 16,67 KPa-adsorptie (statisch systeem). Echter in beide gevallen is de desorptie minder dan bij de overeenkomstige spectra in rij II, waar desorptie vanaf ongeveer 220 K werd opgenomen.

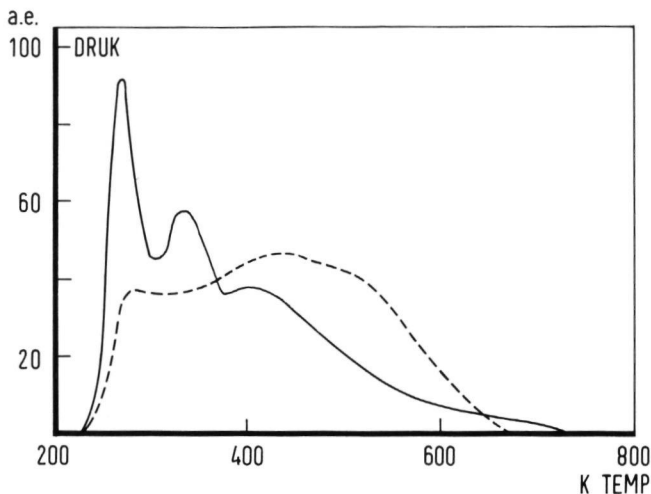
In figuur (5.7.5) wordt een spectrum van katalysator NZ 54 ( $\delta_{eff}$  3,84 nm), dat is opgenomen volgens standaardprocedure 4 (N7 54/St4/Nm) vergeleken met een spectrum opgenomen in het flowsysteem. Het adsorberen had in het laatste geval direct na de reductie plaats door de katalysator in een waterstofstroom van  $500^{\circ}C$  af te koelen naar  $-153^{\circ}C$ . Daar de mogelijkheden tot afkoelen in het flowsysteem beperkter waren dan in het statische systeem, was afkoelen tot 80 K niet mogelijk. We zien, dat zowel bij het spectrum opgenomen in het flowsysteem (a) als bij het spectrum opgenomen in het statische systeem (b) een piek rond 200 K ontstaat. Voor het spectrum opgenomen in het statische systeem nemen we aan dat de 190 K piek bij  $\theta_1 = 1,25\%$  van de oppervlakte sites bezet. Daar deze piek 10 % van de totale desorptie weergaf is een  $\theta_1$  van 0,4 ( $\theta_m$  ongeveer 0,2) aangenomen. Daar niet geheel kan worden uitgesloten dat deze desorptie en adsorptie 1<sup>e</sup> orde is, wordt  $\Delta H_{ads}$  m.b.v. de formules (20) en (21) voor zowel 1<sup>e</sup> als 2<sup>e</sup> orde berekend. Omrekening van deze piek naar de in het flowsysteem geldende meetomstandigheden laat zien, dat de 190 K piek daar een piekmaximum van rond de 290 K moet hebben. De eerste piek uit de spectra van NZ 54/09/D.S.M. en NZ 54/08/D.S.M. komt dus overeen met de 190 K piek in het spectrum opgenomen na standaardadsorptieprocedure 4 in Nijmegen. De 200 K piek van spectrum NZ 54/07/D.S.M. zou in het spectrum opgenomen in het statische systeem een piekmaximum van rond de 130 K moeten hebben. Daar uit de blanco meting gebleken is dat rond deze waarde ook adsorptie op het celplaatje plaatsvond, is deze piek uit het spectrum weggelaten.



Zoals we reeds gezien hebben is in het spectrum, dat is opgenomen na standaardadsorptieprocedure 4 in het statische systeem, de desorptie rond 275 K grotendeels verdwenen. Daarentegen werd bij hoge temperatuur een scherpe piek waargenomen, die wat betreft de temperatuur van het piekmaximum afhankelijk was van de reductieprocedure, het aantal metingen aan een monster, etc. (zie § (5.5.2)). Bij de meting in het flowsysteem blijven alle pieken uit de vorige spectra aanwezig, terwijl de scherpe piek bij hoge temperatuur ontbreekt. Het vergelijken van de spectra is echter moeilijk, daar niet tot dezelfde temperatuur is afgekoeld. Afkoelen in het statische systeem tot 180 K geeft nog hetzelfde spectrum als na standaardadsorptieprocedure 1. De 190 K piek en de hoge temperatuur-piek ontbreken. De 270 K piek is nog aanwezig. Opgemerkt dient te worden dat het spectrum dat is opgenomen in het flowsysteem de eerste meting is aan een monster, terwijl het spectrum dat is opgenomen volgens standaardprocedure 4 in het statische systeem altijd de 4<sup>e</sup> meting is. Zolang het ontstaan van de "staartpiek" niet volledig begrepen kan worden, zal het moeilijk zijn de verschillen tussen de spectra in figuur (5.7.4) te verklaren. Verschillen die zeker niet het gevolg behoeven te zijn van aan een statisch of flowsysteem gebonden meetomstandigheden.

In tabel (5.7.2) staan in rij III de gedesorbeerde hoeveelheden waterstof weergegeven. Afkoelen in een flowsysteem na adsorptie bij ca. 101,32 kPa (NZ 54/07/D.S.M.) tot 153 K heeft tot gevolg dat meer H<sub>2</sub> wordt geadsorbeerd dan wanneer de temperatuur niet verder dan tot 233 K daalde. Door de lagere adsorptiedruk in de statische apparatuur is de desorptie na standaardadsorptieprocedure 4 in het statische systeem veel minder. Verhoudingsgewijs komen de metingen in rij II en III echter goed overeen.

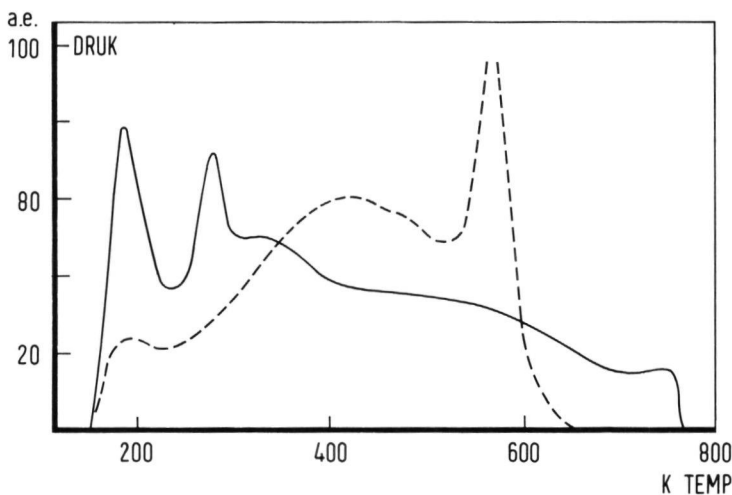
In figuur (5.7.6) staan de metingen aan katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm) weergegeven. Het spectrum in het statische systeem is opgenomen volgens standaardadsorptieprocedure 1. Het spectrum in het flowsysteem is opgenomen na het toevoegen van waterstof in de vorm van pulsen. Vóór het adsorberen was over de katalysator gedurende 8 uur argon geleid om de katalysator van reductietemperatuur naar kamertemperatuur af te koelen en tegelijkertijd



figuur 5.7.6

Spectra van katalysator NZ 5 ( $d_{eff}$  1,20 nm) opgenomen in een flowsysteem; — NZ 5/07/DSM (adsorptieprocedure zie tabel (5.7.1). Het oppervlak van dit monster was vergiftigd.

statisch systeem; --- NZ 5/St 1/NM (standaardadsorptieprocedure 1). Spectra zijn genormaliseerd op gelijke hoeveelheden gedesorbeerde waterstof.



figuur 5.7.7

Spectra van katalysator GK 0 ( $d_{eff}$  0,91 nm) opgenomen in resp. een flowsysteem; — GK 0/DSM (adsorptieprocedure zie tabel (5.7.1).

statisch systeem; --- GK 0/St 4/NM (standaardadsorptieprocedure 4). Spectra zijn genormaliseerd op gelijke hoeveelheden gedesorbeerde waterstof.

waterstofvrij te maken. Dit bleek tot gevolg te hebben dat ondanks de zuivering van argon toch vergiftiging van het oppervlak optrad. In tabel (5.7.2) is aangegeven dat slechts 34,2 % van de geadsorbeerde waterstof desorbeerde. Een deel van de waterstof zal dus gebruikt zijn voor de oppervlakte-reductie. Vergelijken we dit spectrum met het overeenkomstige spectrum van katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) (figuur (5.7.3), b), dan zien we dat door de vergiftiging vooral bij hogere temperatuur veel minder waterstof-desorptie plaatsvindt. De goede piekscheiding, die dit spectrum laat zien in vergelijking met het spectrum, dat is opgenomen in het statische systeem en in vergelijking met de overeenkomstige spectra aan katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) zou men op theoretische gronden kunnen toeschrijven aan een verlaging van  $\theta_1$  voor de verschillende adsorptietoestanden.

In figuur (5.7.7) zien we een spectrum van katalysator GK 0 ( $\delta_{\text{eff}}$  0,91 nm), opgenomen na standaardadsorptieprocedure 4 in het statische systeem (GK 0/St4/Nm)(b) en het overeenkomstige spectrum uit het flowsysteem (GK 0/D.S.M.)(a). De adsorptie had in het laatste geval plaats door het afkoelen van de katalysator na reductie in een waterstofstroom. We zien bij deze spectra hetzelfde beeld verschijnen als bij de spectra van katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) in figuur (5.7.5). De zwakgebonden waterstof van het spectrum opgemeten in het flowsysteem is hier echter veel duidelijker aanwezig. Uit tabel (5.7.2) blijkt dat desorptie van GK 0/D.S.M. de maximale oppervlaktebedekking uit de adsorptiemeting overtreft en ook groter is dan de overeenkomstige desorptie in rij II (desorptie vanaf  $\pm 220$  K). Bij de meting in het statische systeem is de desorptie na standaardadsorptieprocedure 4 (rij III) minder dan na standaardprocedure 1 (rij II). Daar de meting in het statische systeem de 4<sup>e</sup> meting aan hetzelfde monster is, zal daar meer sintering en/of vergiftiging hebben plaatsgevonden dan bij de meting in het flowsysteem (1<sup>e</sup> meting aan een monster). Desorptie in GK 0/St4 bedroeg dan ook 83 % van de desorptie na standaardadsorptieprocedure 1. Het is echter mogelijk dat katalysator GK 0 ( $\delta_{\text{eff}}$  0,91 nm) gevoeliger is voor drukverlaging (afpompen) dan katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm). Adsorptiemeting als functie van de druk wijzen enigermate in die richting (zie hoofdstuk 4).

#### 5.7.4 Conclusie

Op de scherpe piek bij hoge temperatuur van de spectra, opgenomen na standaardadsorptieprocedure 4 na, komen de pieken in de TPD-spectra opgemeten in beide systemen goed met elkaar overeen. Uit de berekeningen in tabel (5.7.4) is gebleken hoe groot de invloed van de veel lagere flowsnelheid in het flowsysteem is op de ligging van  $T_m$ . Het desorbaat, dat met een piekmaximum van 280 K desorbeert na opname van de spectra in het flowsysteem, is in het statische systeem niet aanwezig als de spectra zijn opgenomen na standaardadsorptieprocedure 1. Hiervoor is afkoelen tot onder de 220 K vereist. De 200 K piek uit de spectra, opgemeten in het flowsysteem, valt in het statische systeem samen met desorptie rond de 110 K van het celplaatje. Een vergelijking tussen de spectra uit beide systemen en de waterstofbedekking, nodig voor de bepaling van het oppervlak, laat zien dat bij adsorptiemetingen bij kamertemperatuur en 101,32 KPa waterstof geadsorbeerd zou kunnen zijn, die behoort tot de 190 K piek in het statische systeem. Afkoelen tijdens de adsorptiemetingen naar 193 K zou dan tot adsorptie in de 110 K piek kunnen leiden. Met betrekking tot de invloed van de pomp-snelheden kunnen we stellen dat de experimenteel waargenomen verschuiving van de  $T_m$ -waarden de theorie redelijk volgt. Overeenkomstig de metingen in het statische systeem gaat een hogere adsorptiedruk in het flowsysteem gepaard met een relatieve toename van de eerste piek(en) in het spectrum.

In vergelijking met TPD-spectra, opgenomen vanaf  $\pm 220$  K (rij II, tabel (5.7.2)), geeft afkoelen tot een lagere temperatuur in beide systemen aanleiding tot meer desorptie. Het opnemen van spectra vanaf kamertemperatuur geeft minder desorptie. Door waterstof toe te voegen in de vorm van pulsen bij temperaturen van 297 K en 234 K en een  $H_2$ -druk van ongeveer 10 KPa wordt bij de metingen in het flowsysteem zo weinig  $H_2$  geadsorbeerd in de 275 K piek, dat de totale desorptie overeenkomt met de desorptie van de overeenkomstige meting in het statische systeem. Indien de daling van de totale desorptie na het opnemen van meerdere spectra aan monsters opgenomen in het statische systeem (§ (5.5)) het gevolg is van vergiftiging, dan is deze heel anders van aard dan bij NZ 5/07/

D.S.M. Sinteren moet dan ook op grond van het feit, dat de spectra in het statische systeem dezelfde vorm behouden, niet worden uitgesloten.

### Referenties

- 1) Hardeveld, R. van; Montfoort, A. van; - Surface Science, 4, 396, (1966).
- 2) Carter, G.; - Vacuum, 12, 245, (1962).
- 3) Redhead, P.A.; - Vacuum 12, 203, (1962).
- 4) Cvetanovic, R.J.; Amenomiya, Y.; - Cat. Rev. 6, 21, (1972).
- 5) Rasser, J.C.; - Proefschrift Delft, (1977).
- 6) Konvalinka, J.A.; Scholten, J.J.F.; - J of Cat. 48, 377, (1977).
- 7) Ehrlich, G.; - J. of Appl. Phys., 32, (1), 4, (1961).
- 8) Stephan, J.J.; - Proefschrift Leiden, (1975).
- 9) Christmann, K.; Schober, O.; Ertl, G.; Neumann, M.; - J. Chem. Phys., 60, (11), 4528, (1974).
- 10) Pisani, C.; Rabino, G.; Ricca, F.; - Surface Science, 41, 277, (1977).
- 11) Procop, M.; Völter, J.; - Z. Phys. Chemie, 253, (1/2), 33, (1973).
- 12) Lapujoulade, J.; Neil, K.S.; - J. Chem. Phys., 57, (8), 3535, (1972).
- 13) Cvetanovic, R.J.; Amenomiya, Y.; - Adv. Cat., 17, 103, (1967).
- 14) Croon, M. de; Nisselrooy, P. van; - in voorbereiding.
- 15) Young, D.M.; Crowell, A.D.; - Physical Ads. of gases, Butterworths, London, (1962).
- 16) Ponec, V.; Knor, Z.; Cerný, S.; - Adsorption on solids, Butterworth, London, (1974).
- 17) Tompkins, F.C.; - Chemisorption of Gases, (1979).
- 18) Lapujoulade, J.; Neil, K.S.; - Surface Science, 35, 288, (1973).
- 19) Christmann, K.; - Z. Naturforsch., 34a, 22, (1979).
- 20) Lapujoulade, J.; Neil, K.S.; - J. de Chim. Physique, 70, (5), 798, (1973).
- 21) Ertl, G.; Küppers, D.; - Ber. Bunsengesel., 75, 1017, (1971).
- 22) Wedler, G.; Fisch, G.; Papp, H.; - Ber. Bunsengesel., 74, (3), 186, (1970).
- 23) Völter, J.; - Int. Congr. of Cat., Moskou, (1968).
- 24) Völter, J.; Procop, M.; - Z. Phys. Chemie, 249, (5/6), 344, (1972).
- 25) Lapujoulade, J.; - Suppl. Nuovo Cimento, 5, 433, (1967).

- 26) Sweet, F.; Rideal, E.; - Act. 2<sup>e</sup> Congr. Int. Catalysis Paris, 175, (1960)
- 27) Benndorf, C.; Thieme, F.; - Z. Phys. Chem., N.F., 87, 40, (1973).
- 28) Orlova, G.N.; Troikina, I.T.; Lebedev, V.M.; Mishchenko Yu, A.;  
Gel'bshtein, A.I.; - Kinetika I Kataliz, 18, (4), 809.
- 29) Meerten, R.Z.C. van; - Proefschrift Nijmegen, (1975).
- 30) Coenen, J.W.E.; Meerten, R.Z.C. van; Rijnten, H.Th.; - Proc. 5<sup>th</sup> Int.  
congres of catalysis, deel 1, 671, (1972).
- 31) Aben, P.C.; Eyk, H. van der; Oelderik, J.M.; - Proc. 5<sup>th</sup> Int. congres of  
catalysis, no. 49 (1972).
- 32) Konvalinka, J.A.; Scholten, J.J.F.; - J. of Cat. 48, 365, (1977).

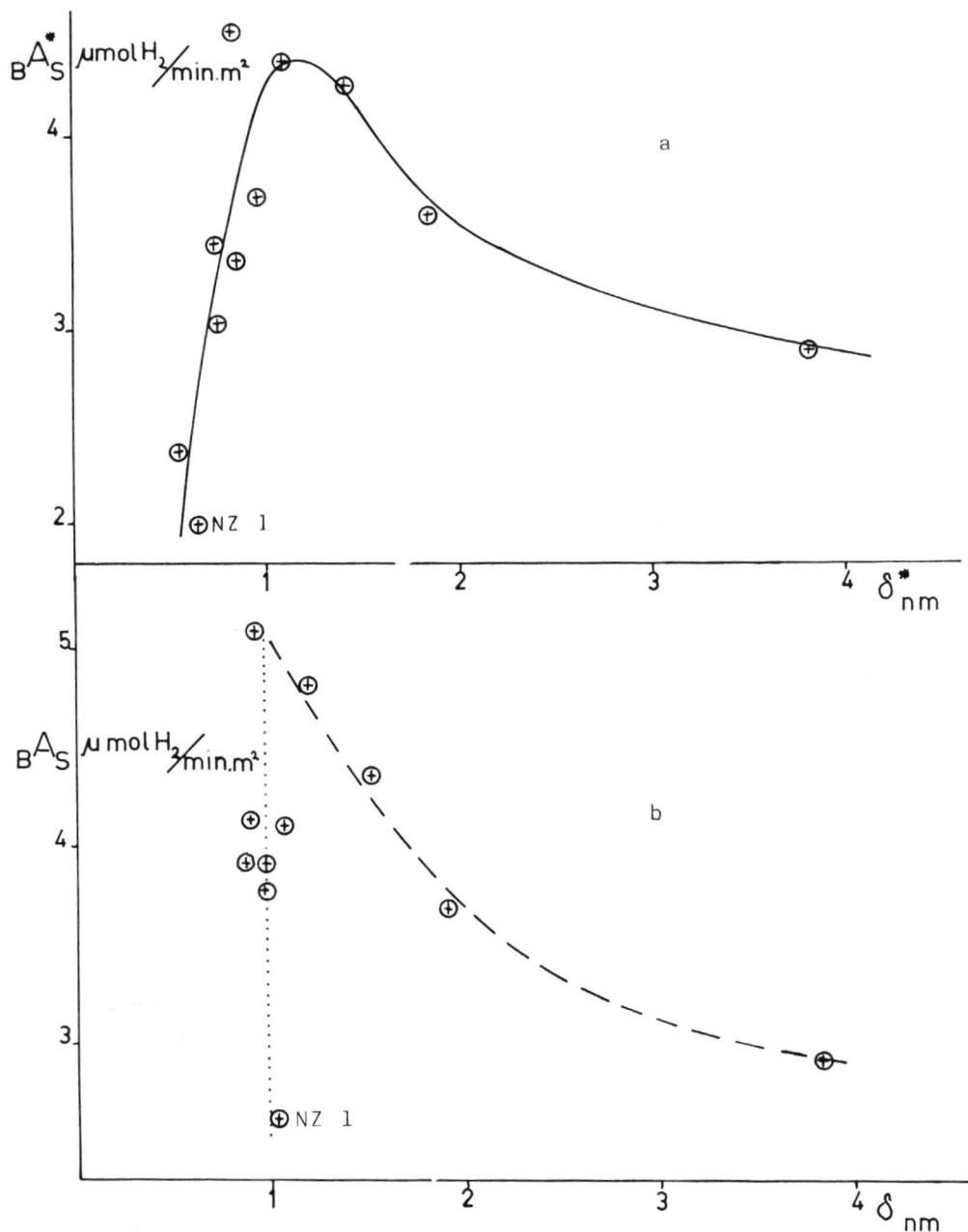
### Standaard Aktiviteiten en Kinetische metingen aan testreacties

#### Structuurgevoeligheid van de katalytische aktiviteit

##### 6.1 Inleiding

Zoals in de algemene inleiding is vermeld is aan de reeks van katalysatoren, die in dit onderzoek werden gebruikt, de hydrogenering van benzeen reeds eerder onderzocht<sup>4</sup>. Dit onderzoek leverde vooral bij kleine kristallieten interessante effecten op, wanneer de standaardaktiviteiten worden uitgezet tegen de effectieve kristallietgrootte (zie figuur (6.1a)). Bij de karakterisering van de katalysatoren en de berekening van de standaardaktiviteiten per oppervlakte-eenheid nikkel werd in dit vroegere onderzoek geen rekening gehouden met de mogelijkheid van waterstofadsorptie op silica. De korrektie hiervoor bij de meting van het nikkeloppervlak verandert de resultaten zoals uit figuur (6.1b) blijkt zodanig, dat het maximum in de oorspronkelijke curve veel minder overtuigend aanwezig is. Voor een deel van de katalysatoren vinden wij nu een zwakke monotone stijging van de standaardaktiviteit met afnemende kristallietgrootte. Voor een even groot aantal echter zijn nu met toepassing van de silica-korrektie de arbitrair gedefinieerde kristallietgrootten praktisch gelijk - ca. 1 nm - terwijl de standaardaktiviteiten aanzienlijke spreiding vertonen.

Eerder (zie hoofdstuk 3) wezen wij er reeds op dat juist voor deze groep de onzekerheden in de meting van het specifiek nikkeloppervlak en daarmee in zowel kristalagrootte als standaardaktiviteit het grootst zijn, o.a. doordat de invloed van de korrektie van de waterstofadsorptie op silica hier een zeer grote rol speelt. Deze korrektie gaat, zoals reeds uitgebreid besproken uit van een aantal aannamen, die aanvechtbaar zijn. Desalnietemin kunnen wij de korrektie niet achterwege laten, gezien het feit



figuur 6.1

Afhankelijk van de standaardactiviteit voor hydrogenering van benzeen van de effectieve kristallietgrootte  $\delta_{nm}^*$  en  $\delta_{nm}$   
 a.  $BA_S^*$  en  $\delta_{nm}^*$  berekend zonder correctie voor adsorptie op silica  
 b.  $BA_S$  en  $\delta_{nm}$  berekend met correctie voor adsorptie op silica.



dat, met alle onzekerheden, de waterstofadsorptie op silica onder de toegepaste condities niettemin waarschijnlijk is en daarom niet genegeerd mag worden. In figuur (6.1) kunnen we zien dat bij een variatie van de gemiddelde kristallietgrootte van 3,8 tot 1,1 nm de specifieke aktiviteit voor de benzeenhydrogenering slechts toeneemt met een faktor 1,8 ,hetgeen betekent dat deze reaktie als structuur-ongevoelig beschouwd kan worden, binnen de door Boudart gegeven definitie<sup>1</sup>. Op de resultaten met betrekking tot benzeenhydrogenering komen wij terug in de diskussie.

In het volgende worden de resultaten van de in dit onderzoek onderzochte reakties weergegeven zowel zonder als met toepassing van de nog wat onzekere korrektie op de waterstof-adsorptie op silica. Gezien de genoemde onzekerheden zal ook in dit onderzoek noodgedwongen minder belang gehecht worden aan de waarden gemeten aan de katalysatoren GK0 ( $\delta_{\text{eff}}$  0,91 nm) en NZ1 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,03 nm) voor zover deze duidelijk afwijken van het gedrag van de andere katalysatoren uit de reeks. Gezien de resultaten van hoofdstuk 1 zullen de waarden gemeten aan de katalysatoren NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm), NZ 29 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,89 nm), NZ 10 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,51 nm) en NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm) het zwaarst wegen bij het trekken van de konklusies.

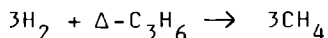
## 6.2 De reaktie tussen cyclopropan en waterstof

### 6.2.1 Inleiding

Bij de reaktie tussen cyclopropan (CP) en  $\text{H}_2$  in de gas-fase kunnen bij lage temperatuur ( $<100^\circ\text{C}$ ) twee reakties optreden:



Bij hoge temperatuur vindt ook nog volledig kraken tot methaan plaats:



Lang niet op alle metalen verlopen hydrogenering en hydrogenolyse naast elkaar met meetbare snelheid. Voorbeelden van metalen waarop dit wel gebeurt zijn: Ni, Co, etc.<sup>3</sup>. Op Pt, Pd, Cu, etc. treedt alleen hydrogenering op<sup>3,4</sup>. M. Boudart<sup>5</sup> heeft waargenomen dat de hydrogenering op Pt niet structuurgevoelig is. Tussen Pt-folie en hoog-dispers Pt verschilt in zijn onderzoek de specifieke aktiviteit slechts met een faktor 3. In hoofdstuk 1 bespraken wij reeds, dat uit onderzoekingen in de literatuur<sup>6,7</sup> blijkt, dat de hydrogenolysereakties in de regel structuurgevoeliger zijn dan de hydrogeneringsreakties. J.M. Beelen e.a.<sup>8</sup> tonen aan dat legeren van het aktieve nikkel met het inaktieve koper tot gevolg heeft dat de CP-hydrogenolyse wordt onderdrukt. De aktiviteit voor de hydrogenering neemt als gevolg hiervan zelfs toe. Dit werd verklaard door een verband te leggen met de dalende waarschijnlijkheid van optreden van grote ensembles van aktieve Ni-atomen in het oppervlak ten gevolge van legeren met inaktief Cu. Daardoor wordt de hydrogenolysereactie het meest getroffen, terwijl de hydrogeneringsreaktie die ook op deze kleine nikkelensembles kan verlopen hiervoor ongevoeliger leek te zijn. T.S. Sridhar en D.M. Ruthven<sup>9</sup> hebben bij het vergelijken van twee nikkelkatalysatoren met verschillende kristallietgroottes waargenomen dat bij de katalysator met de kleinste nikkelkristallieten zowel de hydrogenerings- als de hydrogenolysereactie in aktiviteit toenam, terwijl bovendien de selektiviteit voor hydrogenolyse steeg. Nemen we aan, dat het kleiner maken van de kristallieten leidt tot minder grote voor de reaktie geschikte en beschikbare nikkelensembles (bijv. op één kristalvlak) dan zijn de hier gevonden resultaten tegengesteld aan diegene die gevonden werden bij legeren zodat misschien eerder de geometrische structuur dan de grootte van de nikkelensembles voor de aktiviteit van belang is. Na aandacht geschonken te hebben aan de geometrische effecten van de nikkelensembles wil ik nog vermelden dat verschillende onderzoekers<sup>9,10,11</sup> hebben aangetoond dat ook het

dragermateriaal de aktiviteit beïnvloedt. Op grond van bovengenoemde resultaten is de mogelijkheid niet uit te sluiten, dat de CP-hydrogenering- en de CP-hydrogenolyse-reakties significante verschillen op de in dit onderzoek gebruikte reeks van katalysatoren, die onderling verschillen in effectieve kristallietgrootte (zie tabel (3.2), hoofdstuk 3), zullen vertonen.

Zoals ik in de algemene inleiding heb vermeld is het onderzoek aan de reaktie tussen CP en  $H_2$  bedoeld als een vervolg op eerder verricht onderzoek aan de benzeenhydrogenering, dat door anderen is uitgevoerd. Redenen voor de keuze van deze reaktie en de door ons te beantwoorden vragen kunnen als volgt samengevat worden :

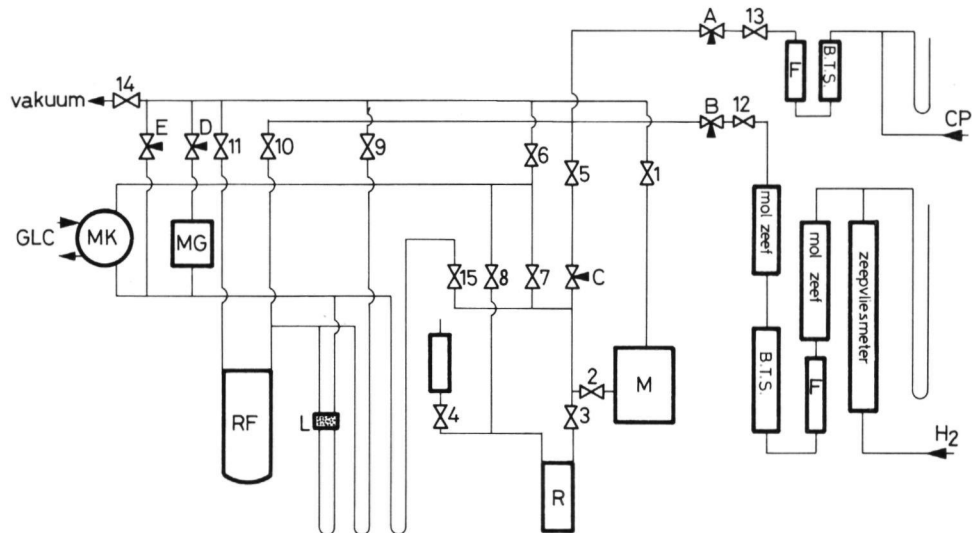
- De reaktie verloopt vlot op nikkelkatalysatoren en wordt frequent als testreaktie gebruikt.
- Ofschoon door de hydrogenolysereaktie het aantal produkten vergroot wordt, is de analyse van het reaktiemengsel door middel van gaschromatografie goed uitvoerbaar.
- Voor de hydrogeneringsreaktie van cyclopropan is een vergelijking met onze bevindingen aan benzeenhydrogenering interessant.
- De tevens optredende hydrogenolysereaktie tot ethaan en methaan introduceert een selektiviteitsaspect. Ook daar is vergelijking met literatuurgegevens interessant, vooral met betrekking tot de structuurgevoeligheid.

De hydrogenering en hydrogenolyse van cyclopropan is niet alleen als testreaktie gebruikt. Een beperkte kinetische studie is uitgevoerd om te verifiëren of het gedrag van deze reaktie met onze werkwijze in overeenstemming is met literatuurgegevens.

#### 6.2.2 Uitvoering van het onderzoek

##### A. Keuze van de reaktiecondities

Zoals later besproken, is het voor de interpretatie van snelheidsgegevens van voordeel in een zgn. differentiële reaktor te werken, d.w.z. de omzettingsgraad te beperken tot beneden 10 % conversie. In dit opzicht bleek de hydrogenering van cyclopropan



figuur 6.2

Stromings-reaktorsysteem voor hydrogenering/hydrogenolyse van cyclopropan

R = reaktor

MG = magn. afsluiter

$\nabla$  = naaldventiel

M = manometer

gestuurd door L

(Texas Instruments)

L = lichtbr.+fotocel

$\nabla$  = glazen kraan

F = flowmeter

MK = monsterkraan GLC

RF = referentiedruk-vat

een moeilijk te beheersen reactie. Dit is ook in de literatuur vermeld (Merta en Ponc<sup>12</sup>). Na een voorstudie werden als standaardomstandigheden gekozen:  $T = 5^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{CP}} = 2\text{kPa}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 18\text{kPa}$ . Voor onderzoek van het kinetisch gedrag werden de kondities in beperkte mate rond deze standaardomstandigheden gevarieerd, zoals later is aangegeven.

## B. Apparatuur

De activiteit van de reactie met CP werd gemeten in een continu doorstroomde reaktor die is weergegeven in figuur (6.2). Door de keuze van de meetomstandigheden kon in dit systeem de conversie tot lage waarden ( $<10\%$ ) beperkt worden, zodat gemeten

kon worden als in een differentiële reaktor. Met behulp van deze apparatuur kunnen bij verschillende temperaturen en drukken bekende mengsels van CP en waterstof over het katalysatorbed geleid worden. De druk in het systeem wordt zowel met kwikmanometers als met een precision pressure gauge van Texas Instruments gemeten. Waterstof en CP werden via de naaldventielen A en B in het meet-systeem (systeem tussen de naaldventielen A, B, D en E, waarbij de kranen 2, 3, 5 en 8 open en de overige gesloten zijn) geleid. Na over het katalysatorbed te zijn geleid werd het reactiemengsel afgevoerd via de naaldventielen D en E. Vóór naaldventiel D is een door een op een manometer geplaatste fotocel bestuurd magneetklep aangebracht, die de afvoer van het reactiemengsel zodanig regelt dat de druk in het meetsysteem gelijk blijft aan een van te voren in te stellen druk in het referentievat. Op deze wijze werd bereikt dat de reaktordruk en de doorstroomsnelheid onafhankelijk zijn van fluktuaties in de barometerstand en de totaaldruk in de reaktor op elke gewenste waarde tussen 0 en 1 bar kan worden ingesteld. De waterstof doorstroomsnelheid, die werd ingesteld met naaldventiel B, werd aan het begin van een meting gemeten met een zeepvliesmeter. Door m.b.v. de gaschromatograaf de CP-druk voor de reactie te bepalen kan de CP-flow berekend worden m.b.v. de waterstofdruk en de waterstofflow. De reactieproducten werden geanalyseerd na injectie van het reactiemengsel via de gasmonsterkraan in de gaschromatograaf, Becker 409, die was uitgerust met een vlamionisatiedetektor. Als kolom werd gebruikt een Porapak gepakte kolom met een lengte van 183 cm (6'), waarvan de vulling uit polymeerkorrels bestaat, die tevens als immobiele fase fungeren. De kolomtemperatuur was 58°C. De pieken werden geregistreerd met een recorder en geïntegreerd met een Kipp en Zonen integrator BC1. De temperatuur in het katalysatorbed werd gemeten m.b.v. een chromel/alumel thermokoppel, en beheerst doordat de reaktor was ondergedompeld in een thermostaatbad, waarvan de temperatuur d.m.v. een rondpompkrysostaat geregeld werd.

### C. Chemicaliën

De gebruikte waterstof was van technische kwaliteit ( $O_2 < 5$  ppm,  $N_2 < 100$  ppm,  $CO < 5$  ppm,  $H_2O < 300$  ppm. Totaal 99.9 % zuiver.) en afkomstig van Hoekloos. Dit gas werd gezuiverd m.b.v. een B.T.S.-kolom en vervolgens gedroogd over moleculaire zeven. Cyclopropan afkomstig van Matheson was 99 % zuiver en werd eveneens van eventuele sporen zuurstof ontdaan m.b.v. een B.T.S.-kolom.

### D. Reduktie van de katalysator

De reductie werd uitgevoerd in situ in de reaktor. De procedure staat gegeven in hoofdstuk 2.

### 6.2.3 De uitgevoerde experimenten en de verwerking van de meetgegevens

Bij de toegepaste reactiecondities bleef de conversie van cyclopropan onder de 10 %. De conversie  $\alpha$  was omgekeerd evenredig met de CP-doorstroomsnelheid  $F$  en evenredig met de hoeveelheid katalysator, zodat onder differentiële condities werd gewerkt. Wij mogen daarom voor de reaktiesnelheid  $R$  schrijven.

$$R = \frac{\alpha F}{S_{\text{kat}} G}$$

met  $R$  = reaktiesnelheid, uitgedrukt per eenheid metaaloppervlak

$S_{\text{kat}}$  = nikkeloppervlak per gram katalysator

$G$  = gewicht van de katalysator in de reaktor

Zoals in § 6.5 vermeld is de produktie aan methaan en ethaan in goede benadering aan elkaar gelijk. Voor de hydrogeneringsreactie kan dan de conversie tot propaan  $\alpha_p$  gedefinieerd worden als :

$$\alpha_p = \frac{C_p}{C_c + C_m + C_p}$$

Voor de hydrogenolyse reactie is de conversie tot methaan  $\alpha_m$  is gelijk aan :

$$\alpha_m = \frac{C_m}{C_c + C_m + C_p}$$

met  $C_m$  = concentratie aan methaan in het reaktiemengsel

$C_p$  = concentratie aan propaan in het reaktiemengsel

$C_c$  = concentratie aan cyclopropaan in het reaktiemengsel

De chromatografie-pieken werden omgerekend in deze molaire concentraties m.b.v. experimenteel met de zuivere gasen bepaalde gevoeligheidsfactoren.

Om de katalysatoren onderling te kunnen vergelijken, werden de reaktiesnelheden gemeten onder standaardcondities. Deze reaktiesnelheden worden verder als standaardactiviteiten  $A_s$  aangeduid. De standaardactiviteit voor de hydrogenering,  $h^A_s$  en de standaardactiviteit voor de hydrogenolyse (kraken),  $k^A_s$ , worden beide uitgedrukt in  $\mu\text{mol CP/sec.m}^2$ , waarbij :

$$h^A_s = \frac{\alpha_p \cdot F_{cp}}{S_{kat} \cdot G} \quad \text{en}$$

$$k^A_s = \frac{\alpha_m \cdot F_{cp}}{S_{kat} \cdot G}$$

De selektiviteit werd bepaald bij de eerder genoemde standaardomstandigheden. De selektiviteit voor de hydrogenolyse is dan gedefinieerd als :

$$S = \frac{h^A_s}{k^A_s + h^A_s} = \frac{\alpha_m}{\alpha_m + \alpha_p}$$

Wij kunnen de afhankelijkheid van de reaktiesnelheid  $R$  van de experimentele condities schrijven als :

$$R = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{app}}{RT}\right) \cdot p_{H_2}^n \cdot p_{cp}^m$$

met  $A$  = frequentiefactor

$E_{app}$  = schijnbare aktiveringsenergie

$n$  = reaktie-orde in waterstof partiaaldruk

$p_{H_2}$  = waterstof partiaaldruk

$m$  = reaktie-orde in CP partiaaldruk

$P_{cp}$  = partiaaldruk cyclopropan  
 $R$  = gaskonstante  
 $T$  = absolute temperatuur

Voor een complexe katalytische reactie is deze beschrijving van het snelheidsgedrag in het algemeen een benadering, d.w.z.  $E_{app}$ ,  $n$  en  $m$  zijn slechts in een beperkt gebied van condities als konstanten aan te merken. Daar het in dit onderzoek bestreken gebied van reactiecondities beperkt is, is deze betrekking bruikbaar zoals wij later zullen zien.

Indien in een bepaald temperatuurgebied de partiaaldrukken konstant gehouden worden dan kan  $E_{app}$  berekend worden uit een Arrhenius-grafiek waarin  $\ln R$  wordt uitgezet tegen  $1/T$ . Voor zowel de hydrogenerings- als de hydrogenolysereactie is  $E_{app}$  berekend voor het temperatuurgebied dat ligt tussen  $-15^{\circ}\text{C}$  en  $20^{\circ}\text{C}$ . Variëren we alleen de CP-druk, dus bij konstante  $H_2$ -druk, dan kan de orde in CP bepaald worden uit de helling van de lijn verkregen door  $\ln R$  uitgezet tegen  $\ln P_{cp}$ . Variëren we daarentegen alleen de  $H_2$ -druk, dan levert  $\ln R$  uitgezet tegen  $\ln P_{H_2}$  de reactie-orde in  $H_2$  op.

Reactie-ordes werden slechts bepaald aan twee katalysatoren n.l. NZ 5 ( $\delta_{eff}$  1,20 nm) en NZ 54 ( $\delta_{eff}$  3,84 nm). De orde in CP werd voor katalysator NZ 5 ( $\delta_{eff}$  1,20 nm) gemeten bij drie verschillende waterstofdrukken:  $P_{H_2} = 24 \text{ kPa}$ ,  $P_{H_2} = 33 \text{ kPa}$  en  $P_{H_2} = 60 \text{ kPa}$ . De temperatuur was  $0^{\circ}\text{C}$ . De orde in waterstof werd gemeten bij CP-drukken, die varieerden van 0.3 tot  $6.2 \text{ kPa}$  bij dezelfde temperatuur. Voor katalysator NZ 54 ( $\delta_{eff}$  3,84 nm) werd alleen de reactie-orde in CP gemeten bij  $0^{\circ}\text{C}$  en de waterstofdrukken  $43,6 \text{ kPa}$ ,  $51,3 \text{ kPa}$  en  $60,3 \text{ kPa}$ .

Samengevat zijn dus voor dit onderzoek de volgende metingen verricht :

- Standaard aktiviteiten  
Voor de reeks nikkelkatalysatoren met verschillende effectieve kristallietgrootten.
- Uit de verkregen snelheidsgegevens werd de selektiviteit voor hydrogenolyse berekend, zoals eerder gedefinieerd.
- De schijnbare aktiveringsenergie werd voor beide reacties



aan dezelfde katalysatoren gemeten in het temperatuurgebied, dat zich uitstrekte van  $-10^{\circ}\text{C}$  tot  $20^{\circ}\text{C}$ .

- Voor katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm) werd zowel de orde in CP als de orde in  $\text{H}_2$  bepaald onder eerder genoemde reaktie-omstandigheden. Voor katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) werd alleen de orde in CP bepaald.

#### 6.2.4 Resultaten

Gedurende het meten van de reaktiesnelheden lag de verhouding tussen de gevormde hoeveelheden methaan en ethaan tussen 1,03 en 0,97, zodat gesteld kan worden dat volledig kraken tot methaan niet plaatsvond. Metingen uitgevoerd met bij  $450^{\circ}\text{C}$  in waterstofstroom verhit silica lieten zien, dat hierop noch hydrogenering noch hydrogenolyse optrad.

##### A. De standaardactiviteiten en selektiviteiten

Alle standaardactiviteiten zijn uitgedrukt per  $\text{m}^2$  nikkeloppervlak. In hoofdstuk 3 bespraken wij de onzekerheid die in de meting van het nikkeloppervlak geïntroduceerd wordt door de waterstofadsorptie op het silica-oppervlak. Op grond van onze metingen moet het optreden daarvan als waarschijnlijk beschouwd worden. Zoals eerder uiteengezet is echter de grootte ervan moeilijk exact te kwantificeren, waardoor de grootte van het nikkeloppervlak, speciaal bij katalysatoren met laag nikkelgehalte een onzekerheid heeft, daar hier de silicakorrektie groot is. Als parameter bij de studie van de structuurgevoeligheid gebruiken wij de min of meer arbitrair gedefinieerde effectieve kristallietgrootte  $\delta_{\text{eff}}$ , die uit het nikkeloppervlak wordt afgeleid. Ook in deze grootheid spreekt daardoor die onzekerheid door, speciaal voor katalysatoren met laag Ni-gehalte. Om deze redenen hebben wij gemeend er goed aan te doen de resultaten zowel met als zonder toepassing van de silicakorrektie weer te geven.

In tabel (6.1) zijn de aan de reeks katalysatoren verkregen gegevens verzameld. In de linkerhelft zijn cijfers gegeven, gebaseerd op nikkeloppervlakken gecorrigeerd voor waterstofadsorptie op silica. Bij de cijfers gegeven in de rechterhelft van

Kat no.	% Ni	met silicakorrektie			zonder silicakorr.			selektiviteit voor hydrogenolyse
		$\delta_{\text{eff}}$	$h_s^A$	$k_s^A$	$\delta_{\text{eff}}^*$	$h_s^{A*}$	$k_s^{A*}$	
GK 0	0.67	0.91	0.285	0.200	0.55	0.173	0.122	0.414
NZ 1	0.84	1.03	0.390	0.494	0.64	0.242	0.307	0.559
GK 1	1.53	0.97	0.370	0.332	0.75	0.286	0.257	0.473
NZ 2	2.13	0.89	0.249	0.343	0.74	0.212	0.292	0.579
GK 3	3.41	0.96	0.333	0.366	0.85	0.297	0.326	0.524
GK 4	4.24	1.07	0.332	0.368	0.96	0.302	0.335	0.525
NZ 4	4.52	0.93	0.249	0.358	0.83	0.222	0.319	0.590
NZ 5	5.01	1.20	0.310	0.353	1.09	0.289	0.324	0.528
NZ 10	10.44	1.51	0.277	0.278	1.41	0.264	0.265	0.501
NZ 29	28.55	1.89	0.204	0.197	1.84	0.200	0.192	0.490
NZ 54	51.00	3.84	0.081	0.052	3.81	0.080	0.051	0.390
GK 1 t/m NZ 4		0,96	0,307	0,353	0,83	0,264	0,306	0,538

tabel 6.1

Standaardactiviteiten en selektiviteit in de hydrogenering van cyclopropan

$\delta$  en  $\delta^*$  : effectieve kristallietgrootte in nm

$h_s^A$ ,  $k_s^A$ ,  $h_s^{A*}$  en  $k_s^{A*}$  : standaardactiviteiten in  $\mu\text{mol CP/sec.m}^2$

Selektiviteit  $S = k_s^A / (h_s^A + k_s^A)$

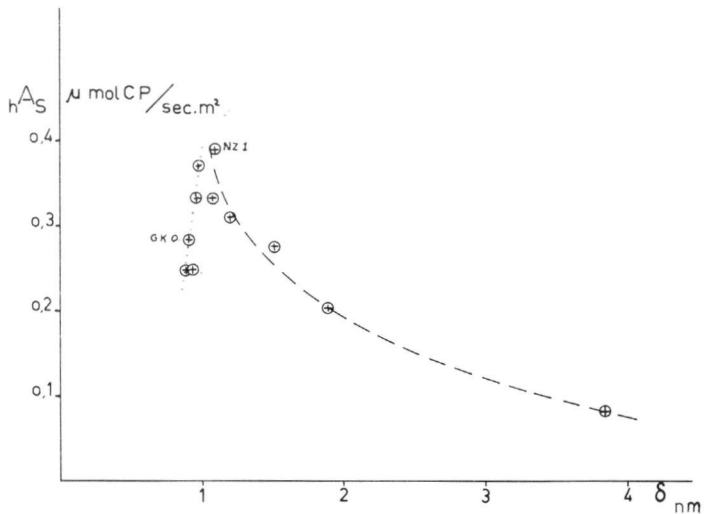
GK 1 t/m NZ 4 zijn de gemiddelde waarden over deze katalysatoren

de tabel is deze correctie achterwege gelaten.

Globale beschouwing laat zien dat zowel hydrogenering als hydrogenolyse slechts matige structuurgevoeligheid vertonen. Teneinde een betere indruk te verkrijgen van eventuele correlaties zijn hierna de activiteiten grafisch weergegeven als functie van een aantal eerder besproken structurele grootheden. Zoals eerder besproken, mag verwacht worden dat structurele aspecten van de katalysatoren op min of meer continue wijze zullen veranderen met het nikkelgehalte, zodat het zin heeft allereerst te verifiëren of de activiteiten voor hydrogenering en hydrogenolyse een correlatie met het nikkelgehalte vertonen. De katalysatoren zijn in de tabel gerangschikt naar opklimmende nikkelgehalte.

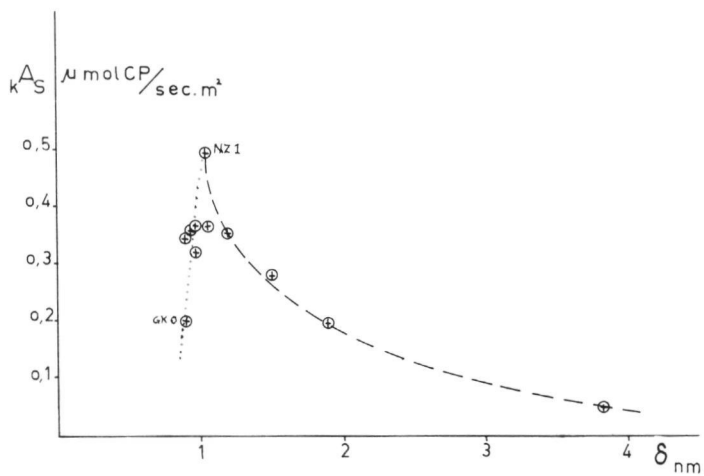
De cijfers laten zien, dat de standaardactiviteiten voor de katalysatoren GK 0 en NZ 1 sterk verschillen, ondanks het feit dat deze katalysatoren ongeveer hetzelfde nikkelpercentage bezitten. Dit wijst erop dat de reproduceerbaarheid met deze katalysatoren gering kan zijn. De standaardactiviteit voor de hydrogenolyse, die berekend werd zonder te corrigeren op de waterstofadsorptie op silica,  $k_s^{A*}$ , laat een maximum zien rond 4 % nikkel. Met "silicakorrektie" is dit maximum in de standaardactiviteit,  $k_s^A$ , praktisch verdwenen. De standaardactiviteit voor de hydrogenering lijkt zowel met,  $h_s^A$ , als zonder silicakorrektie  $h_s^{A*}$  alleen maar toe te nemen met het kleiner worden van het nikkelgehalte van de katalysatoren.

Bezien we nu de korrelatie met de effectieve kristallietgrootte. De korrelaties van  $h_s^A$  en  $k_s^A$  (met silicakorrektie) zijn gegeven in de figuren (6.3) en (6.4). Van de grootheden  $h_s^{A*}$  en  $k_s^{A*}$  met  $\delta^*$  (zonder silicakorrektie) zijn de korrelaties gegeven in de figuren (6.5) en (6.6). Wij zien dat alleen bij de hydrogenering van cyclopropan, net als bij de benzeenhydrogenering een maximum in de standaardactiviteit aanwezig is bij een effectieve kristallietgrootte van ongeveer 1 nm, als de correctie op silica niet wordt toegepast (figuur (6.5)). Daar aan de waarden gemeten aan katalysator NZ 1 en GK 0 niet veel gewicht mag worden toegekend (zie pp.187) moeten we stellen dat een maximum in de overige figuren (figuren (6.3), (6.4) en (6.6)) met alleen deze gegevens niet duidelijk kan worden aangetoond. Kijken we alleen naar de katalysatoren met de grootste effectieve kristallietgrootte (NZ 54 t/m NZ 5) dan zien we een monotone stijging bij het kleiner worden van  $\delta_{eff}$ . Omdat in het gebied met een effectieve kristallietgrootte van ongeveer 1 nm onzekerheid bestaat aan het verloop van de curven is voor de katalysatoren GK 1, NZ 2, GK 3, GK 4 en NZ 4 de gemiddelde activiteit berekend (zie onderste rij van tabel (6.1)). De spreiding in de waarden voor de activiteiten en  $\delta_{eff}$  zouden niet alleen het gevolg kunnen zijn van een eventueel aanwezig maximum. Zoals in hoofdstuk 3 is vermeld kan de spreiding ook het gevolg zijn van het feit, dat aan deze katalysatoren al niet meer zo nauwkeurig gemeten kan worden (bepaling  $S_{kat}$ , RG, reproduceerbaarheid reductie). We zien dat deze gemiddelde waarden allen in de buurt liggen van die, welke gemeten werden aan katalysator



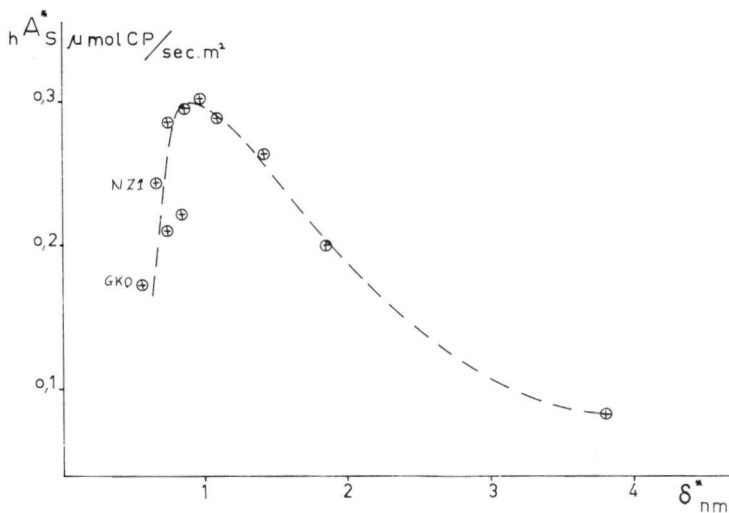
figuur 6.3

Standaardactiviteit voor hydrogenering van cyclopropan als functie van de effectieve kristallietgrootte  $\delta$  (met silicakorrektie).



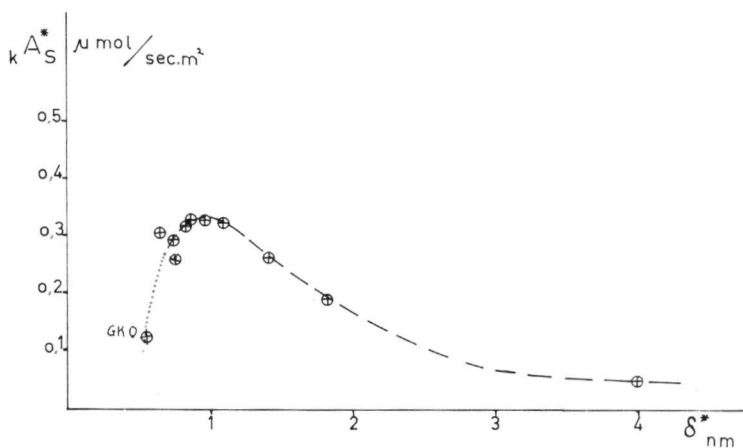
figuur 6.4

Standaardactiviteit voor hydrogenolyse van cyclopropan als functie van de effectieve kristallietgrootte  $\delta$  (met silicakorrektie).



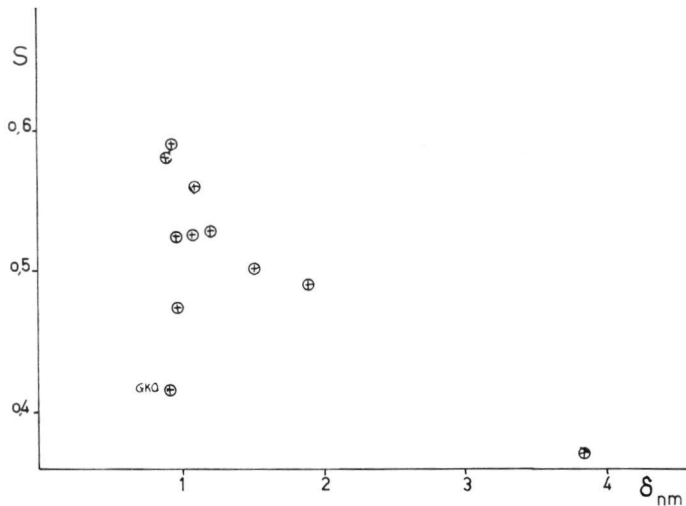
figuur 6.5

Standaardactiviteit voor hydrogenering van cyclopropan als functie van de effectieve kristallietgrootte  $\delta^*$  (zonder silicakorrektie).



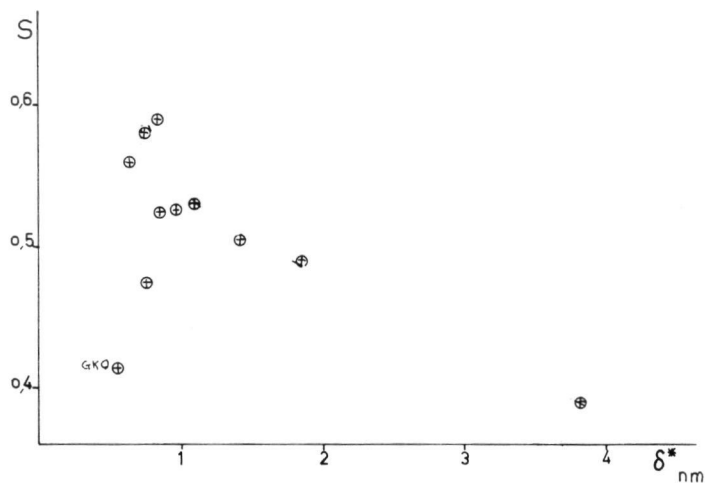
figuur 6.6

Standaardactiviteit voor de hydrogenolyse van cyclopropan als functie van de effectieve kristallietgrootte  $\delta^*$  (zonder silicakorrektie).



figuur 6.7

Selektiviteit voor hydrogenolyse in de hydrogenering/hydrogenolyse van cyclopropan.  $\delta$  berekend uit nikkeloppervlak gecorrigeerd voor adsorptie op silica.



figuur 6.8

Selektiviteit voor hydrogenolyse in de hydrogenering/hydrogenolyse van cyclopropan.  $\delta^*$  berekend uit nikkeloppervlak niet gecorrigeerd voor adsorptie op silica.

NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm).

De aktiviteiten voor hydrogenering en hydrogenolyse gedragen zich in hoge mate analoog en zijn bij de toegepaste kondities ook bijna even groot, zodat de selektiviteit voor hydrogenolyse steeds dicht bij 0,5 ligt. De variatie in de hydrogenolyse-aktiviteit is echter binnen de reeks ongeveer tweemaal zo groot als in de hydrogeneringsaktiviteit. Het heeft dus toch zin om te verifiëren of de selektiviteit een korrelatie met de kristallietgrootte vertoont. In figuur (6.7) en (6.8) is de selektiviteit voor hydrogenolyse S uitgezet tegen  $\delta_{\text{eff}}$  resp.  $\delta_{\text{eff}}^*$ . Uit deze figuren blijkt dat de spreiding in de waarden groot is. Laten we echter de selektiviteit voor de katalysatoren GK 0 ( $\delta_{\text{eff}}$  0,91 nm) en NZ 1 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,03 nm) buiten beschouwing dan lijkt de selektiviteit voor de hydrogenolyse iets toe te nemen bij het kleiner worden van  $\delta_{\text{eff}}$  resp.  $\delta_{\text{eff}}^*$ . In tabel (6.1) is aangegeven dat de katalysatoren GK 1 t/m NZ 4 een gemiddelde waarde voor de selektiviteit hebben van 0,548, hetgeen deze tendens bevestigt.

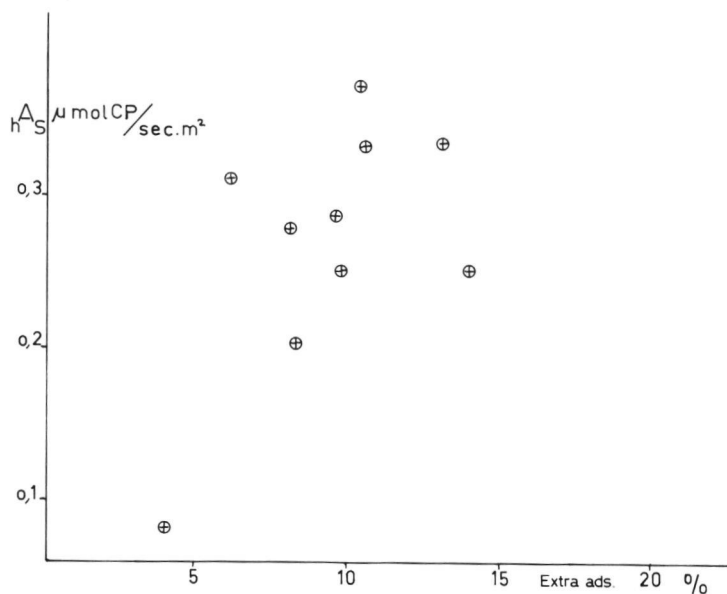
In hoofdstuk 3 werden een drietal frakties gedefinieerd, die betrekking hebben op de waterstofadsorptie op de nikkelkatalysatoren, t.w. :

- de trage waterstofadsorptie = adsorptie tussen 1 en 16 h na expansie.
- de zwakke waterstofadsorptie = toename van de adsorptie bij verhoging van de gasdruk van 53.33 naar 101.32 kPa.
- de extra waterstofadsorptie = toename van de adsorptie bij verlagen van de temperatuur van 20°C naar -80°C.

In datzelfde hoofdstuk moesten wij konstateren, dat de "trage" adsorptie als percentage van de totale adsorptie na 16 uur geen korrelatie vertoonde met de effectieve kristallietgrootte als de katalysatoren onder gunstige omstandigheden gereduceerd waren. De standaardaktiviteiten vertonen wel een korrelatie met deze grootheid. Wij kunnen dus nauwelijks verwachten dat de aktiviteiten zullen korreleren met deze fraktionele waterstofadsorptie. De "zwakke" en de "extra" adsorptie als percentage van resp. de adsorptie bij 101,32 kPa en de adsorptie bij 20°C namen toe bij het kleiner worden van de effectieve kristallietgrootte. De gegevens voor bovenstaande fraktionele adsorpties staan samengevat in

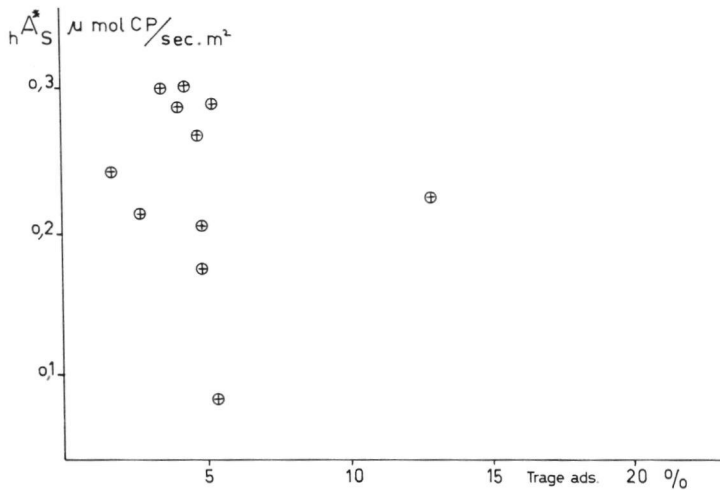
Katalysator no.		$A_{hS}^*$	$k_{hS}^*$	"trage" H <sub>2</sub> -ads.%	"zwakke" H <sub>2</sub> -ads.%	"Extra" H <sub>2</sub> -ads.%
GK 0	( $\delta_{eff}$ 0.91 nm)	0.173	0.122	4.9	15.3	9.7
NZ 1	( $\delta_{eff}$ 1.03 nm)	0.242	0.307	1.7	13.6	23.0
GK 1	( $\delta_{eff}$ 0.97 nm)	0.286	0.257	4.2	17.0	10.4
NZ 2	( $\delta_{eff}$ 0.89 nm)	0.212	0.292	2.8	10.7	9.8
GK 3	( $\delta_{eff}$ 0.96 nm)	0.297	0.326	3.4	9.1	13.1
GK 4	( $\delta_{eff}$ 1.07 nm)	0.302	0.335	4.4	10.0	10.6
NZ 4	( $\delta_{eff}$ 0.93 nm)	0.222	0.319	13.0	8.2	13.9
NZ 5	( $\delta_{eff}$ 1.20 nm)	0.289	0.324	5.2	7.0	6.2
NZ 10	( $\delta_{eff}$ 1.51 nm)	0.264	0.265	4.7	6.4	8.0
NZ 29	( $\delta_{eff}$ 1.89 nm)	0.200	0.192	4.8	6.4	8.5
NZ 54	( $\delta_{eff}$ 3.84 nm)	0.080	0.051	5.3	6.1	4.0

tabel 6.2  
Frakties van waterstofadsorptie



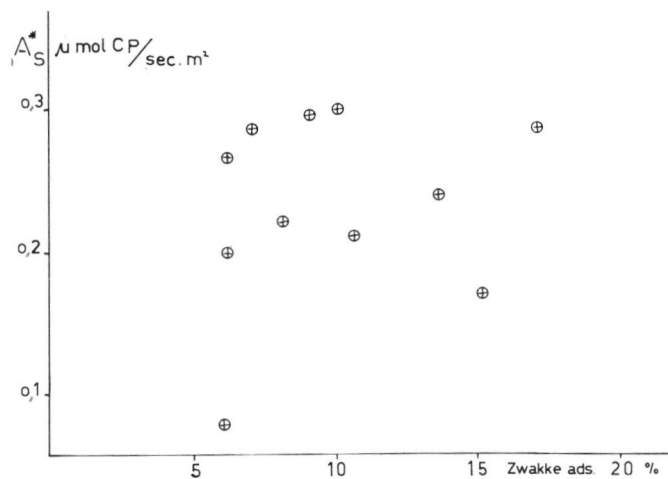
figuur 6.9  
Standaardactiviteit voor CP-hydrogenering als functie van het percentage "extra" waterstofadsorptie.





figuur 6.10

Standaardaktiviteit voor cyclopropanhydrogenering  $h_S^*$  als functie van de "trage" adsorptie. Aktiviteit berekend met nikkeloppervlak zonder silicakorrektie.



figuur 6.11

Standaardaktiviteit voor cyclopropanhydrogenering  $h_S^*$  als functie van de "zwakke" adsorptie, deze uitgedrukt als percentage van de adsorptie bij 101,32 kPa.

tabel (6.2). In de figuren (6.9), (6.10) en (6.11) staan de standaardactiviteiten voor de CP-hydrogenering uitgezet tegen bovengenoemde fraktionele waterstofadsorpties. Omdat de hydrogelyse een soortgelijke afhankelijkheid vertoont, is deze niet in figuren weergegeven.

Waterstof is een reaktant in bovengenoemde reacties. We zien echter dat de activiteiten noch met de "trage", noch met de "zwakke", noch met de "extra" waterstofadsorptie enige correlatie vertonen. Deze vormen van waterstof zijn dus niet specifiek bij de reactie betrokken.

## B. Kinetische gegevens

Het uitgevoerde kinetische onderzoek is beperkt van omvang en beperkt zich tot de bepaling van de schijnbare aktiveringsenergieën voor alle katalysatoren en enige informatie met betrekking tot reactie-orde voor twee der katalysatoren.

### B.1 Arrheniusparameters

Schijnbare aktiveringsenergieën  $E_a$  werden bepaald door de reactiesnelheid te meten tussen  $-15$  en  $+20^\circ\text{C}$  bij konstant gehouden partiaaldrukken (gelijk aan de drukken toegepast bij de meting van de standaardaktiviteit waarvoor de reaktietemperatuur  $5^\circ\text{C}$  was).

De hier bedoelde aktiveringsenergie wordt gedefinieerd door:

$$R = P \cdot \exp \frac{-E_a}{RT} \implies E_a = RT^2 \left( \frac{\partial \ln R}{\partial T} \right)$$

De pre-exponentiële faktor  $P$  werd berekend met de betrekking :

$$\ln P = \frac{E_a}{RT_s} + \ln A_s ; T_s = 278 \text{ K}$$

De verkregen gegevens zijn weergegeven in tabel (6.3). In de bovenhelft van deze tabel zijn gegevens verzameld, waarop silica-korrektie werd toegepast. Deze is niet verwerkt in de cijfers in de benedenhelft van de tabel. In beide gevallen zijn de katalysatoren gerangschikt naar opklimmende kristallietgrootte, resp.  $\delta$  en  $\delta^*$  (met, resp. zonder  $\text{SiO}_2$ -korrektie).

Kat.no.	NZ 2	GK 0	NZ 4	GK 3	GK 1	GK 4	NZ 1	NZ 5	NZ 10	NZ 29	NZ 54
$\delta_{\text{eff}}$	0,89	0,91	0,93	0,96	0,97	1,07	1,09	1,20	1,51	1,89	3,84
$E_a$	47,3	51,9	40,6	51,0	52,3	52,7	52,3	51,0	64,4	57,7	56,9
$\ln P_h$	19,5	21,3	16,5	21,0	21,2	21,4	21,7	20,9	26,6	23,4	22,1
$E_k$	67,8	74,5	61,1	70,7	63,2	71,6	68,2	69,0	72,8	72,0	72,4
$\ln P_k$	28,2	30,6	25,4	29,6	26,3	30,0	28,8	28,8	31,2	29,5	28,4
Kat.no.	GK 0	NZ 1	NZ 2	GK 1	NZ 4	GK 3	GK 4	NZ 5	NZ 10	NZ 29	NZ 54
$\delta_{\text{eff}}^*$	0,55	0,64	0,74	0,75	0,83	0,85	0,96	1,09	1,41	1,84	3,81
$E_a$	51,9	52,3	47,3	52,3	40,6	51,0	52,7	51,0	64,4	57,7	56,9
$\ln P_h^*$	20,7	21,2	19,0	21,4	16,1	20,9	21,6	20,9	26,6	23,4	22,1
$E_k$	74,5	68,2	67,8	63,2	61,1	70,7	71,6	69,0	72,8	72,0	72,4
$\ln P_k^*$	30,1	28,3	28,1	26,0	25,3	29,5	29,9	28,7	30,4	29,5	28,4
$E_a$ (gem) = 52,5 $E_k$ (gem) = 69,4 gebruikte eenheden $E_a$ kJ/mol <sub>j</sub> , $\delta_{\text{eff}}$ en $\delta_{\text{eff}}^*$ nm, P en P $\mu\text{mol}/\text{sec} \cdot \text{m}^2$											

tabel 6.3

Arrhenius parameters voor hydrogenering en hydrogenolyse

Kat. No.	$P_{\text{CP}}$	$P_{\text{H}_2}$	Reak- tie	n	m	A	$E_a$	$A_s$	
								ber	exp
NZ 5	0,3-4	24-60	H	0,5	-0,9	$1,11 \times 10^4$	51,0	0,211	0,310
			K	0,4	-0,8	$1,42 \times 10^7$	69,0	0,189	0,353
NZ 54	0,4-9,0	43-61	H	0,6			56,9		
			K	0,6			72,4		

$P_{\text{CP}}$  en  $P_{\text{H}_2}$  kPa, n orde in CP, m orde in  $\text{H}_2$ , A mol CP/sec.  $\text{m}^2$ ,  
 $A_s$  in  $\mu\text{mol}/\text{sec} \cdot \text{m}^2$ .

tabel 6.4

Kinetische parameters voor twee katalysatoren

Alvorens deze cijfers te bespreken is een waarschuwing op zijn plaats. Reeds eerder werd erop gewezen, dat de reactie vrij moeilijk in de hand te houden is. De reactie heeft een groot warmte-effekt ( $\Delta H_{300} = -186 \text{ kJ/mol CP}$  bij een selectiviteit van 50 %) waardoor een zekere verwarming van het katalysatorbed zal optreden. Weliswaar werd de temperatuur met een thermokoppel in het katalysatorbed gemeten ten opzichte van de thermostaatmantel, doch met de soms zeer minime hoeveelheden katalysator in het bed kan deze meting op moeilijkheden stuiten. Verder is slechts een gering aantal metingen over een beperkt temperatuurgebied uitgevoerd. De bepaling van de aktiveringsenergieën en dus ook van de pre-exponentiële factoren is zodoende praktisch zeker niet in alle gevallen erg betrouwbaar. Ongetwijfeld zijn de waarden in de tabel met teveel cijfers opgegeven: we schatten de onzekerheid in de aktiveringsenergieën op  $\pm 5 \%$ . Het beperkte materiaal is onvoldoende om een exakte foutenschatting te doen.

We kunnen konstateren dat de aktiveringsenergie voor hydrogenuylyse  $k_a E_a$  systematisch groter is dan die voor hydrogenering  $h_a E_a$ . Dit spreekt ook duidelijk uit de in tabel (6.3) gegeven gemiddelde waarden voor de reeks katalysatoren, die respectievelijk 69.4 en 52.5 kJ/mol zijn. Uit tabel (6.3) blijkt dat bij een kleinere effectieve kristallietgrootte zowel de aktiveringsenergieën,  $h_a E_a$  en  $k_a E_a$  als de pre-exponentiële factoren  $P_H$ ,  $P_K$  een wat lagere waarde bezitten. Het niet korrigeren op silica heeft hierop geen invloed.

Kuyers e.a.<sup>49</sup> hebben m.b.v. uitwisselingsexperimenten van waterstof met deuterium op Pt-katalysatoren aangetoond dat bij lage temperaturen een groot gedeelte van de geadsorbeerde waterstof zo sterk aan het oppervlak gebonden is, dat hiermee geen uitwisseling kan optreden. Bij hogere temperaturen is meer waterstof minder vast aan het oppervlak gebonden. Een groter deel van de geadsorbeerde waterstof kan worden uitgewisseld. In dit verband kunnen we spreken van een toename van het "werkende" oppervlak. Een dergelijk effect zou ook bij de reactie met cyclopropan een rol kunnen spelen. In het temperatuurtrajekt waarin de aktiveringsenergieën gemeten zijn (rond  $0^\circ\text{C}$ ) kan een verhoging van de temperatuur dus tot gevolg hebben dat het voor reactie beschikbare oppervlak toeneemt, wat resulteert in een

verhoging van de schijnbare aktiveringsenergie. De pre-exponentiële faktor P neemt dan eveneens toe. Indien bij grote kristallieten het voor de reaktie beschikbare oppervlak gevoeliger is voor temperatuurveranderingen, dan kan bovengenoemd kristalliet-grootte-effekt ook op deze wijze verklaard worden.

## B.2 Reaktie-orde in waterstofdruk en cyclopropaandruk

Zoals eerder gezegd was dit slechts een beperkte studie aan twee katalysatoren NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm) en NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm). Wij kunnen over de resultaten dan ook betrekkelijk kort zijn. De verkregen snelheidsgegevens kunnen met redelijke nauwkeurigheid beschreven worden met een betrekking van de gedaante :

$$R = A \cdot \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right) \cdot P_H^m \cdot P_{CP}^n \quad (6.1)$$

Ten overvloede zij erop gewezen, dat de pre-exponentiële faktor A in deze betrekking niet gelijk is aan de eerder gehanteerde P, doch zich tot deze verhoudt volgens :

$$P = A \cdot P_H^m \cdot P_{CP}^n$$

De resultaten zijn weergegeven in tabel (6.4).

Er is nog geprobeerd om uit de metingen aan katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) die bedoeld waren om de orde in CP te bepalen, de orde in  $H_2$  te berekenen. Door een te geringe korrelatie tussen de meetpunten was dit niet mogelijk. Gericht onderzoek om de orde in waterstof aan deze katalysator te bepalen is verder achterwege gelaten. Er blijkt een matige overeenkomst tussen de met de parameters uit vergelijking (6.1) berekende en de separaat, direkt bepaalde standaardaktiviteiten te zijn. Hiervoor zijn twee oorzaken aan te wijzen.

In de eerste plaats heeft een betrekking van de gedaante als vgl. (6.1) duidelijke beperkingen. Katalytische reakties zijn uit de aard der zaak complex en een exakte beschrijving van het snelheidsgedrag, zo deze al mogelijk is, vereist een in het algemeen zeer gecompliceerde snelheidsuitdrukking, die alleen op basis van een mechanisme kan worden afgeleid. Een uitdrukking als (6.1) heeft slechts fenomenologische betekenis en kan voor een beperkt gebied van reaktie-kondities als een benadering van de exakte uitdrukking beschouwd worden. Een resultaat is, dat de vier parameters in vgl. (6.1) in feite geen konstanten zijn doch

zullen variëren met verandering van de reaktiekondities. Ofschoon dus vgl. (6.1) een redelijke beschrijving van de snelheidsgegevens binnen een beperkt gebied van kondities geeft mag deze eigenlijk niet voor extrapolatie buiten het meetgebied gebruikt worden. Zo liggen de kondities voor de meting van de standaard-activiteit ( $0^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 18 \text{ kPa}$ ,  $P_{\text{CP}} = 2 \text{ kPa}$ ) aan katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}} 1,20 \text{ nm}$ ) net buiten het geldigheidsgebied van de kinetische uitdrukking voor katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}} 1,20 \text{ nm}$ ).

In de tweede plaats zou de katalysator zelf kunnen verschillen in de experimenten uitgevoerd onder streng gestandaardiseerde kondities en in de experimenten waaruit de kinetische parameters werden afgeleid. In het licht van deze beide overwegingen is de overeenstemming tussen de berekende en gemeten standaardactiviteiten van katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}} 1,20 \text{ nm}$ ) niet al te slecht.

#### 6.2.5 Samenvatting van de observaties en hun interpretatie

##### A. Samenvatting van de waarnemingen

Onze waarnemingen, zoals deze in de vorige paragraaf besproken zijn kunnen wij als volgt samenvatten :

##### 1. Uit de standaardactiviteiten en selektiviteiten:

- Zowel de standaardactiviteit voor hydrogenering als die voor hydrogenolyse stijgt met afnemende kristallietgrootte tot ongeveer 1 nm.
- Deze stijging is iets steiler voor hydrogenolyse als voor hydrogenering.

Dientengevolge stijgt ook de selektiviteit voor hydrogenolyse met afnemende kristallietgrootte tot ca. 1 nm.

- In het gebied rond en beneden 1 nm vertonen zowel  $h^A_s$ ,  $k^A_s$  als  $S$  een onregelmatig gedrag. Dit kan veroorzaakt worden door de in dit gebied grotere onzekerheid in de bepaling van o.a. de nikkeloppervlakken van deze katalysatoren. Het is echter niet onmogelijk, dat een bijzonder struktuureffekt zou kunnen optreden in dit gebied van kristallietgrootten.
- De activiteiten en de selektiviteit vertonen geen duidelijke korrelatie met de "trage", "zwakke" of "extra" waterstofadsorptie.

##### 2. Uit de Arrheniusparameters in samenhang met andere grootheden:

- De bepaling van de aktiveringsenergieën en de pre-exponentiële factoren gebaseerd op beperkte aantallen metingen, kunnen zeer wel met aanzienlijke fouten behept zijn. De interpretatie van de gegevens moet dan ook met de nodige voorzichtigheid geschieden.

- De aktiveringsenergie voor hydrogenolyse is systematisch groter dan die voor hydrogenering: gemiddelden:

$$k_a^L = 69,4 \text{ kJ/mol}, \quad h_a^E = 52,5 \text{ kJ/mol}.$$

- De aktiveringsenergieën en de pre-exponentiële factoren zijn bij een hoge waarde van  $\delta_{\text{eff}}$  iets groter dan voor een lage waarde van  $\delta_{\text{eff}}$ . Struktuurveranderingen aan het oppervlak kunnen hiervoor direkt verantwoordelijk zijn. De waargenomen tendens kan ook een gevolg zijn van een struktuurgevoelig temperatuureffekt op de benuttingsgraad van het oppervlak tijdens het meten.

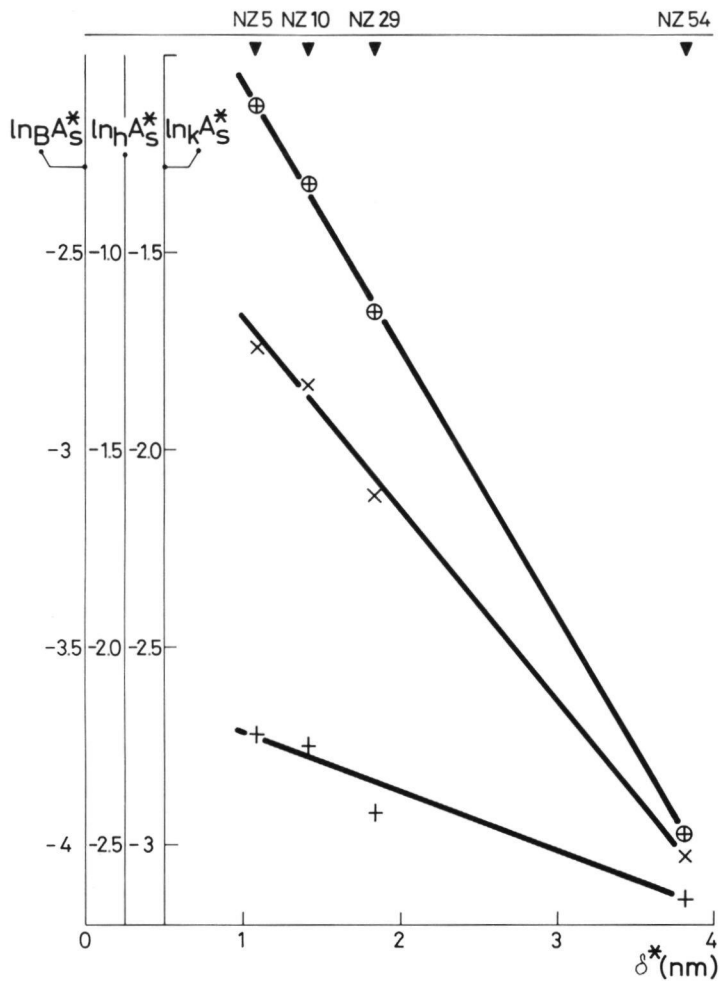
### 3. De reaktie-orde:

- De gevonden reaktie-orde is samengevat in tabel (6.4). Voor beide katalysatoren is de orde in cyclopropan positief, voor katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm) is de orde voor waterstof negatief.
- De beperkingen van het hanteren van reaktie-orde als konstanten van de reaktie dienen onderkend te worden. Zij hebben slechts geldigheid binnen het meetgebied en mogen strikt genomen niet gebruikt worden voor extrapolatie daarbuiten. Deze overwegingen gelden ook voor de aktiveringsenergie en de pre-exponentiële faktor.

### B. Diskussie en konklusies

Met betrekking tot de kinetische observaties is een vergelijking met elders verkregen resultaten zinvol. Daartoe wordt verwezen naar tabel (6.5). Globaal is er een redelijke overeenstemming tussen het in dit onderzoek geobserveerde kinetisch gedrag en de observaties van Sinfelt et al<sup>3</sup> en van Shridhar et al<sup>9</sup>. Vooral de aktiveringsenergieën passen goed in het beeld: ook elders wordt geobserveerd dat de aktiveringsenergie voor hydrogenolyse groter is dan die voor hydrogenering en ook in absolute zin is er goede overeenstemming.

De reaktie-orde in cyclopropan stemt eveneens behoorlijk over-



figuur 6.12

Standaardactiviteit voor enkele katalysatoren voor hydrogenolyse ( $\oplus$ ) en hydrogenering (x) van CP en voor hydrogenering van benzeen (+).



Ref.	Katalysator	P <sub>CP</sub>	P <sub>H<sub>2</sub></sub>	T	Hydrogenering			Hydrogenolyse		
					n	m	E <sub>a</sub>	n	m	E <sub>a</sub>
10	10% Ni/SiO <sub>2</sub>	1-10	10-40	300-315	0.8	-0.1	54	0.4	-0.3	67
	10% Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.6	-0.2	58	0.6	-0.5	55
9	5% Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-90	10-90	355-382	0.47	-0.01	44	0.35	-0.03	65
	58% Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.54	-0.02	63	0.57	-0.06	67
	14% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.67	-0.03	45	0.52	-0.06	58
	40% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.51	-0.09	50	0.51	-0.04	67
Dit onderzoek	NZ 5	0.3-12	9-68	258-283	0.51	-0.91	51	0.37	-0.82	69
	NZ 54	0.3-9	43-62	258-283	0.64	-0.07	57	0.56	-0.77	72

Partiaaldrukken ln kPa, T in K, E<sub>a</sub> in kJ/mol

tabel 6.5

Kinetische parameters. Vergelijking met literatuurgegevens.

een met observaties elders: een positieve orde tussen  $\frac{1}{2}$  en 1 voor hydrogenering, een iets lagere orde voor hydrogenolyse.

Minder goed is de overeenstemming met betrekking tot de reactieorde in waterstof. Weliswaar vinden ook de andere onderzoekers een negatieve orde, zowel voor hydrogenering als voor hydrogenolyse, deze is echter veel minder negatief dan gevonden in dit onderzoek.

Wij herinneren echter aan eerdere opmerkingen over de beperkingen van de empirische exponentiële snelheidsuitdrukking: deze geldt slechts binnen het door de metingen bestreken gebied van reactiekondities. M.n. de hogere meettemperatuur kan er de oorzaak van zijn dat andere onderzoekers een minder negatieve orde in waterstof gevonden hebben. Hiermee rekening houdend is de overeenstemming bevredigend te noemen.

Aan de katalysatoren met een effectieve kristallietgrootte duidelijk groter dan 1 nm, NZ 54, NZ 29, NZ 10 en NZ 5, kan zoals uit hoofdstuk 3 blijkt nauwkeuriger gemeten worden dan aan de katalysatoren met een nog hogere dispersie. Binnen deze groep stijgt de standaardactiviteit geleidelijk met dalende kristallietgrootte. Voor de drie genoemde reacties is dit nog eens geïllustreerd in figuur (6.12), waar de activiteiten voor de drie reacties op logaritmische schaal zijn gebracht om de relatieve verschillen op dezelfde schaal te kunnen laten zien.

We zien dat de CP-hydrogenering en -hydrogenolyse struktuurgevoeliger zijn dan de benzeenhydrogenering. Het is aannemelijk dat met afnemende kristallietgrootte de fraktie van de oppervlakte-atomen met lage coördinatie - in ribben en hoekpunten - toeneemt. Nemen wij aan dat deze atomen een dominerende rol spelen in de katalytische aktiviteit, dan wordt daarmee de waargenomen tendens verklaard. Benzeen heeft op de gladde vlakken minder de neiging tot onreaktieve koolstofskeletten afgebroken te worden en daarom is afval voor benzeen minder steil. Bij de hydrogenolyse zijn de atomen van lage coördinatie dubbel belangrijk, daar daarop ook gemakkelijker verbreking van C-C-bindingen plaats vindt. Daarom is daarvoor de afval met stijgende kristallietgrootte het sterkst.

De vraag is dan of binnen deze groep de overigens voor alle drie reakties matige struktuurgevoeligheid een primaire of sekundaire is. Tijdens reakties met koolwaterstoffen zal koolafzetting als nevenreaktie optreden. Somerjai e.a.<sup>14</sup> hebben aangetoond dat deze koolafzetting voornamelijk plaats vindt op de vlakke delen van het metaaloppervlak. Het is dus mogelijk dat de aktieve sites voor de hydrogenering en hydrogenolyse ook op de vlakke delen van het oppervlak aanwezig zijn, maar dat koolafzetting deze sites voor de onderzochte reakties ontoegankelijk maakt. Lankhorst e.a.<sup>15</sup> hebben aangetoond dat kleine kristallieten inderdaad minder gevoelig zijn voor vergiftiging door koolafzetting door koolwaterstoffen.

We hebben gezien dat de katalysatoren met een effektieve kristallietgrootte in het gebied rond en beneden de 1 nm een onregelmatig aktiviteits- en selektiviteitsgedrag vertonen. De uitgevoerde experimenten hebben niet duidelijk kunnen aantonen of hier sprake is van een daling van de aktiviteit als gevolg van een kristallietgrootte-effekt. Het is ook mogelijk dat er sprake is van een spreiding in de gemeten punten a.g.v. het moeilijk reproduceren van de reduktie. Bovendien neemt de meetfout in een aantal grootheden die deze katalysatoren karakteriseren toe als de kristallietgrootte afneemt en zijn de verschillen in  $\delta_{\text{eff}}$  tussen katalysatoren gering. Ofschoon het dus mogelijk is dat hier sprake is van een bijzonder kristallietgrootte-effekt zal ik de beschouwingen hierover achterwege laten, omdat ik meen dit

effekt niet duidelijk genoeg te hebben aangetoond.

Boudart<sup>5</sup> en Kahn<sup>16</sup> hebben aangetoond dat de specifieke aktiviteit voor de CP-hydrogenering op Pt-katalysatoren met zeer uiteenlopende dispersies (73 % tot 0,004 %) slechts met een faktor 3 varieerde. Dit is minder dan op de in dit onderzoek gebruikte katalysatoren, waarin de aktiviteit voor hydrogenering toenam met een faktor 4 bij een toename van de dispersie van 17,2 tot 74,5 %. Op Pt verloopt de hydrogenuolyse niet bij de reaktie-omstandigheden waarbij de hydrogenering meetbaar verloopt. Ook koolafzetting zal op Pt misschien minder goed verlopen als op Ni, waardoor de hierdoor ontstane sekundaire struktuurgevoeligheid in mindere mate optreedt.

We kunnen konkluderen dat de beide reakties, hydrogenering en hydrogenuolyse, wat het mechanisme betreft, veel gemeenschap-pelijks moeten hebben. Deze konklusie is gebaseerd op een sterke analogie in het kinetisch gedrag en de verandering in de standaardaktiviteit als funktie van de effektieve kristallietgrootte. Ook de reaktie-ordes in CP liggen zowel voor katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) als voor katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm) in dezelfde orde van grootte.

Tenslotte nog enkele woorden over het ontbreken van korrelatie tussen de specifieke aktiviteiten en de verschillende fraktionele waterstofadsorpties, de "extra", de "zwakke" en de "lage" adsorptie (figuren (6.9), (6.10) en (6.11)). In het licht van de hiervoor gegeven interpretatie van de waargenomen struktuurgevoeligheid wordt dit begrijpelijker. In feite kunnen alle drie gespecificeerde vormen van partiële waterstofadsorptie als vormen van adsorptie gekarakteriseerd worden, die waarschijnlijk niet zullen plaatsvinden op de ribben en hoeken van de kristallieten. Daar zullen juist de sterkst bindende sites aanwezig zijn, waar voornamelijk snelle, niet geaktiveerde adsorptie van waterstof reeds bij lage druk zal plaatsvinden. De "extra", "zwakke" en "lage" adsorptie kunnen dus nauwelijks een maat zijn voor de sites, die een dominerende rol spelen in onze interpretatie van de struktuurgevoeligheid.

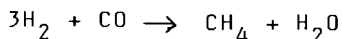
### 6.3 De methanering van koolmonoxide

#### 6.3.1 Inleiding

Sabatier en Senderens<sup>29</sup> toonden in 1902 aan, dat een mengsel van CO en H<sub>2</sub> methaan opleverde als het onder geschikte reactiekondities over een nikkelkatalysatorbed geleid werd. Fischer en medewerkers slaagden er in 1925 in om uit een CO/H<sub>2</sub>-mengsel hogere koolwaterstoffen te produceren, een proces dat Duitsland in de tweede wereldoorlog toepaste om benzine en dieselbrandstoffen te produceren uit steenkool. Daar de op deze wijze verkregen brandstoffen veel duurder waren dan diegene die op conventionele wijze uit aardolie werden bereid, verdween het procédé na de tweede wereldoorlog uit de belangstelling. Alleen in Zuid-Afrika, Sasolburg, waar ten gevolge van de dreiging met een economische blokkade de aanvoer van aardolie in gevaar is, werken Fischer Tropsch eenheden. De oliecrisis van 1973 veranderde echter het perspectief. Men merkte dat de aanvoer van aardolie kan stagneren en realiseerde zich dat de beschikbare voorraden aan fossiele vloeibare en gasvormige brandstoffen beperkt zijn. De Fischer-Tropsch synthese en de methanering bieden in principe de mogelijkheid om op basis van steenkool in de behoefte aan vloeibare en gasvormige energiedragers te voorzien en de petrochemische industrie aan grondstoffen te helpen, waardoor de wettelijke industrielanden veel minder afhankelijk zouden kunnen worden van de olieproducerende landen. Afgezien hiervan leek een ontwikkeling in deze richting ook onvermijdelijk daar de bekende wereldkolen-reserves veel groter zijn dan de bekende oliereserves. Processen voor produktie van synthesesgas (mengsel van CO en H<sub>2</sub>) uit steenkolen zijn reeds lange tijd bekend.

Wanneer we een CO/H<sub>2</sub>-mengsel over een overgangsmetaal leiden bij de juiste reactie-omstandigheden en een goede keuze van de katalysator dan kunnen er een aantal produkten gesynthetiseerd worden. Een groot aantal reacties kunnen dan verlopen :

1. methaanvorming



2. paraffine-vorming  $(2n+1) \text{ H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$
3. olefine-vorming  $2n\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$
4. alcohol-vorming  $2n\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$

Andere reacties, die een complicatie kunnen betekenen voor de eerder genoemde reacties zijn :

5. watergasshift reactie  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  (a)  
 en verwante reacties  $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (b)
6. Disproportionering en  $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$   
 koolstofafzetting (Boudouardreactie)
7. Carbide-vorming  $x\text{M} + \text{C} \rightarrow \text{M}_x\text{C}$   
 $3\text{M} + 2\text{CO} \rightarrow \text{M}_3\text{C} + \text{CO}_2$
8. Carbonyl-vorming  $\text{M} + y\text{CO} \rightarrow \text{M}(\text{CO})_y$

De meest gebruikte en traditionele katalysatoren voor de synthesesegasconversie zijn Fe, Co en Ru. Vooral ijzer produceert naast alkanen ook zuurstofhoudende produkten en olefinen, op cobalt worden vooral alkanen gevormd terwijl nikkel een goede katalysator is voor de methaanvorming. Hogere koolwaterstoffen worden op nikkel slechts weinig gevormd.

Met de geleidelijke uitputting van de aardgasvoorraden in de wereld, met name in de Verenigde Staten, is de gedachte op de voorgrond gekomen methaan uit synthesesegas te bereiden (Substitute Natural Gas, SNG), teneinde de kostbare infra-struktuur voor transport en gebruik van aardgas te kunnen blijven benutten. Daarenboven speelt de methanering van CO een rol in de technische waterstofproductie uit synthesesegas, waar, na de watergas-shift-reaktor en verwijdering van  $\text{CO}_2$ , nog ca.  $\frac{1}{2}$  procent CO in de waterstof aanwezig is. Deze zou als katalysatorgif werken bij toepassing van het waterstofgas in katalytische processen. Daarom wordt deze rest CO door methanering omgezet in methaan dat bij hydrogeneringsreacties meestal als inert kan worden aangemerkt. Zodoende zijn er twee redenen voor onze keuze van de methanering van CO als te bestuderen reactie :

- Het is een technisch belangrijke reactie, aktueel als zuiveringsstap bij waterstofproductie, potentieel in de

produktie van SNG;

- Het is een interessante testreactie in een studie van structuurgevoeligheid, als uiteengezet in hoofdstuk 1.

Richten we onze aandacht verder alleen nog op de nikkelkatalysatoren. Daarbij kunnen we, door uit te gaan van een grote overmaat  $H_2$  ( $H_2/CO$ -verhouding groter dan 3) de reacties 2 t/m 4 sterk onderdrukken<sup>18</sup>. Reactie 5b treedt in aanwezigheid van CO niet op en boven 500 K is de evenwichtskonstante van reactie 8 voor nikkelmetaal praktisch gelijk aan nul. Wordt er gewerkt bij een temperatuur die ligt tussen de 473 en 573 K en een  $H_2/CO$ -verhouding die groter is dan drie dan treedt bij een druk van één atmosfeer voornamelijk de methaneringsreactie op als we de reactie laten verlopen over een nikkelkatalysator.

In recent uitgevoerd onderzoek is bewezen (kinetisch en m.b.v. isotopen) dat de methaneringsreactie verloopt via een geadsorbeerde vorm van koolstof  $C_s$ , die ontstaat als moleculair geadsorbeerd CO dissocieert. Diverse onderzoekers waaronder Wentreck zijn van mening, dat er naast deze voor de reactie actieve vorm van koolstof inactieve vormen bestaan op het oppervlak<sup>19</sup>. Veelal wordt aangenomen, dat de actieve vorm van koolstof op een oppervlaktecarbide lijkt, terwijl de inactieve vorm grafietachtig van structuur zou zijn. Daarnaast kan waarschijnlijk ook nog bulkcarbide gevormd worden. Ook Araki et al<sup>20</sup> toonden m.b.v. isotopen aan dat de methanering inderdaad via een  $C_s$ -intermediair verloopt. De vorming van dit  $C_s$ -intermediair bleek gevoelig te zijn voor legeren van het nikkel met het inactieve koper. Omdat het kinetisch gedrag, afgezien van de aktiviteitsafname, weinig beïnvloed werd door de verdunning van Ni met Cu werd gekonkludeerd, dat de sterke afname van nikkelensembles met een voldoende aantal nikkelsites voor de aktiviteitsdaling verantwoordelijk is en dat dus de methanisering een vrij groot ensemble van Ni-atomen vereist. Het is op grond van deze resultaten te verwachten, dat de methaneringsreactie gevoelig is voor de veranderingen in de kristallietgrootte van de in dit onderzoek gebruikte  $Ni/SiO_2$ -katalysatoren.

### 6.3.2 Uitvoering van het onderzoek

#### A. Apparatuur

De apparatuur, waarmee de metingen zijn uitgevoerd, is gelijk van opbouw aan die waarin de reactie tussen CP en  $H_2$  is uitgevoerd (zie §6.2.2 en fig. (6.2)). De CO-flow werd echter afzonderlijk gemeten met een eigen zeepvliesmeter. De gaschromatograaf, die voor analyse van het reactiemengsel gebruikt werd, was een Becker 3810, uitgerust met zowel een katharometer voor de bepaling van de hoeveelheid CO (en  $CH_4$ ) als met een vlamionisatiedetektor, waarmee de hoeveelheden  $CH_4$  en  $C_2H_6$ , die in het reactiemengsel aanwezig waren, gemeten konden worden. De kolom, die gebruikt werd had een Porapak Ø 80-100 vulling en een lengte van 12'. De temperatuur van het katalysatorbed werd geregistreerd met een koper-constantaan-thermokoppel, waarbij de oventemperatuur die gemeten werd met een nauwkeurig geijkte thermometer als referentiepunt dienst deed.

#### B. Chemicaliën

De waterstof uit drukflessen (Hoekloos) werd gezuiverd door diffusie door een Pd/Ag-filter. Na de zeepvliesmeter gepasseerd te zijn volgde een zuivering als toegepast bij de reactie met CP. Het CO dat afkomstig was van J.T. Baker Chemicals B.V. had een zuiverheid die groter was dan 99 %. Voor het verwijderen van respectievelijk sporen  $O_2$  en  $CO_2$  werd het CO over een BIS-kolom en een kolom met NaOH-pellets geleid, waarna het gas gedroogd werd over een kolom met moleculaire zeef. Vervolgens werd de doorstroomsnelheid gemeten met de zeepvliesmeter. De zeepvliesmeters zijn alleen bij het begin van de meting ingeschakeld voor het meten van de doorstromingssnelheden. Alvorens het gas toe te laten werd het nogmaals over moleculaire zeef gedroogd.

#### C. Reduktie van de katalysator

De reductie van de katalysator vond in situ in de reaktor plaats, gedurende 4 h. bij  $450^{\circ}C$ , zoals beschreven in hoofdstuk 3.

### 6.3.3 De uitgevoerde metingen en de verwerking van de meetgegevens

Ook bij deze reactie werd gemeten onder zgn. "differentiële" kondities, zodat geschreven mag worden voor de reaktiesnelheid  $R$ .

$$R = \alpha \frac{F}{S_{\text{kat}} G}$$

met  $S_{\text{kat}}$  = nikkeloppervlak  $\text{m}^2/\text{g}$  kat.

$G$  = massakatalysator in reaktor (g)

$\alpha$  = omzettingsgraad

$F$  = CO-doorstroomsnelheid, mol/min.

De reaktiesnelheid wordt zo berekend per oppervlakte-eenheid nikkel. De konversie in methaan,  $\alpha_m$ , is gelijk aan :

$$\alpha_m = \frac{C_m}{C_m + 2C_e + C_c}$$

De konversie in ethaan is gelijk aan :

$$\alpha_e = \frac{C_e}{C_m + 2C_e + C_c}$$

met  $C_m$  = concentratie aan methaan in het reaktiemengsel

$C_e$  = concentratie aan ethaan in het reaktiemengsel

$C_c$  = concentratie aan koolmonoxide in het reaktiemengsel

De chromatografiepieken werden omgerekend in deze molaire concentraties m.b.v. experimenteel bepaalde gevoeligheidsfactoren. Om de katalysatoren onderling te kunnen vergelijken werden de reaktiesnelheden gemeten onder standaardkondities. Deze standaardkondities waren :

$P_{\text{CO}}$  = 8 kPa

$P_{\text{H}_2}$  = 92 kPa

Temperatuur 518 K

Voor katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) bleek de reaktiesnelheid



bij deze temperatuur te hoog, waardoor de reaktortemperatuur moeilijk in de hand te houden was. Met deze katalysator werd daarom gemeten rond 483 K, waarna m.b.v. de tevens bepaalde aktiveringsenergie naar 518 K werd omgerekend, waarbij werd aangenomen dat over dit temperatuur-interval de aktiveringsenergie konstant bleef. De standaardaktiviteit voor methanering  ${}_m A_s$  en voor ethaanvorming  ${}_e A_s$  zijn gedefinieerd als de reaktiesnelheden onder de genoemde standaardkondities en zijn uitgedrukt in  $\mu\text{mol CH}_4$ , resp.  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{min} \cdot \text{m}^2$ . Zoals later verklaard, bleek het nuttig de standaardaktiviteit voor de methanering ook uit te drukken per gram metallisch nikkel. Deze aktiviteit zal  ${}_m A_g$  genoemd worden.  ${}_m A_g$  wordt uitgedrukt in  $\text{mmol CH}_4/\text{min} \cdot \text{gNi}$ . Op dezelfde wijze als bij de reaktie tussen CP en  $\text{H}_2$  kunnen weer reaktie-orde en schijnbare aktiveringsenergieën bepaald worden op basis van een snelheidsvergelijking :

$$R = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot P_{\text{CO}}^n \cdot P_{\text{H}_2}^m.$$

De selektiviteit,  $S_e$ , wordt gedefinieerd als de bijdrage van de ethanering aan de totale omzetting van CO. De selektiviteit wordt wederom bepaald bij de gekozen standaardomstandigheden, zodat wij mogen schrijven :

$$S_e = \frac{{}_e A_s}{{}_m A_s + 2 {}_e A_s}$$

Daarenboven werd een beperkte kinetische studie uitgevoerd. De schijnbare aktiveringsenergie,  $E_a$ , werd voor de verschillende katalysatoren in onderstaand temperatuurtraject gemeten :

katalysator NZ 5	; 483 K - 528 K
NZ 54	; 463 K - 493 K
overige katalysatoren	; 503 K - 533 K

De overige omstandigheden waren dezelfde als die gebruikt werden bij de bepaling van de standaardaktiviteiten. Reaktie-orde werden gemeten aan de katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm) en NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm). Voor katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm) gebeurde dit bij vier temperaturen, 517 K, 526 K, 536 K en 545 K. Bij elke temperatuur werden bij een bepaalde waterstofdruk vier verschil-

lende CO-drukken ingesteld, zodat de reactie-orde in CO bepaald kon worden. In totaal werd deze serie metingen bij vier verschillende waterstofdrukken uitgevoerd, zodat eveneens de orde in waterstof kon worden bepaald. Ook de invloed van de temperatuur en de partiële druk van de reactiepartner op de ordes kon zo worden bepaald.

Samengevat zijn in dit onderzoek de volgende metingen verricht :

- Standaardactiviteiten voor methanering  $m A_s$  en ethanering  $e A_s$ , gemeten aan acht katalysatoren uit de reeks, n.l.: GK 0, NZ 1, GK 1, GK 4, NZ 5, NZ 10, NZ 29 en NZ 54.
- Voor dezelfde katalysatoren is de selektiviteit voor ethanering gemeten.
- De aktiveringsenergie voor de methanering is gemeten in de temperatuurgebieden die hiervoor staan weergegeven.
- Van katalysator NZ 5 is de orde n in CO gemeten bij 4 verschillende temperaturen en 4 verschillende partiële spanningen van  $H_2$ . De orde m in  $H_2$  werd gemeten bij dezelfde temperaturen en 2 verschillende partiële spanningen van CO. Voor katalysator NZ 54 werden de orde n in CO en de orde m in  $H_2$  gemeten bij 479 K en dezelfde partiële spanningen als bij katalysator NZ 5.

#### 6.3.4 Resultaten

##### A. Standaardactiviteiten en selektiviteit

Bij de toegepaste grote overmaat aan waterstof in het reactiemengsel kon geen vorming van  $CO_2$  aangetoond worden. De zuurstof van het koolmonoxide wordt dus volledig omgezet in  $H_2O$ . De aktiviteit van de katalysator bleek in vrij geringe mate af te nemen naarmate het reactiemengsel langer over het katalysatorbed geleid werd. Deze afname bleek in 6 uur 5 tot 10 % te bedragen. Door aan het eind van een serie metingen weer dezelfde condities in te stellen als aan het begin werd deze afname gemeten, waardoor de tussenliggende metingen hierop gecorrigeerd konden worden. Hierbij werd aangenomen dat de afname onder alle kondi-

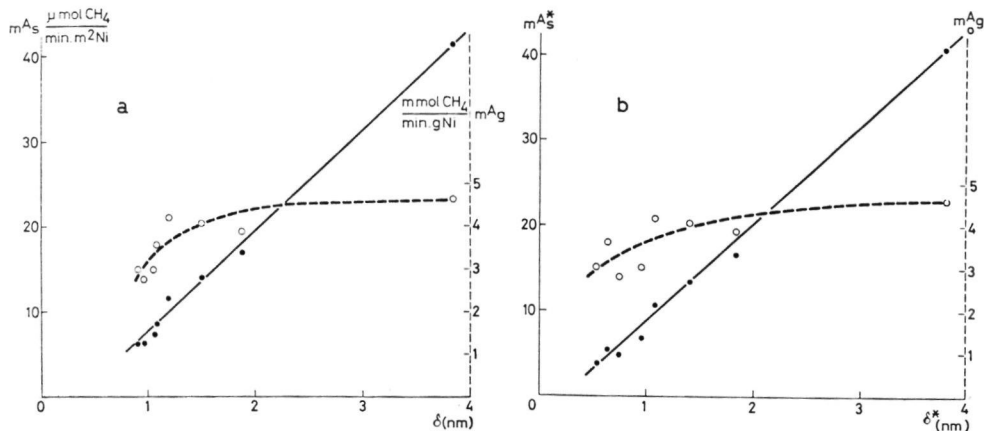
Kat. no.	Ni geh.	Met silica corr.			Geen silica corr.			$A_{m\ g}$	$S_e$
		$\delta_{eff}$	$A_{m\ s}$	$A_{e\ s}$	$\delta_{eff}^*$	$A_{m\ s}^*$	$A_{e\ s}^*$		
GK 0	0,67	0,91	6,3	0,121	0,55	3,9	0,075	3,01	1,9
NZ 1	0,84	1,09	8,6	0,147	0,64	5,4	0,092	3,61	1,7
GK 1	1,53	0,97	6,3	0,125	0,75	4,8	0,095	2,79	1,9
GK 4	4,24	1,07	7,4	0,084	0,96	6,7	0,076	3,01	1,1
NZ 5	5,01	1,20	11,6	0,083	1,09	10,6	0,076	4,19	0,71
NZ 10	10,44	1,51	14,0	0,123	1,41	13,4	0,128	4,09	0,87
NZ 29	28,55	1,89	17,0	0,148	1,84	16,6	0,137	3,88	0,86
NZ 54	51,00	3,84	41,2		3,81	40,8		4,62	
Kolom	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kolom 1 en 9: %; 2 en 5: nm; 3,4,6 en 7: $\mu\text{mol CH}_4/\text{min.m}^2\text{Ni}$ ; Kolom 8: $\text{mmol CH}_4/\text{min.gNi}^0$									

tabel 6.6  
Aktiviteiten en selektiviteit in methanering

ties lineair verliep in de tijd.

In tabel (6.6) staan de standaard-aktiviteiten per  $\text{m}^2$  nikkel voor zowel de methanering,  $A_{m\ s}$ , als de ethanering,  $A_{e\ s}$ , weergegeven. De overeenkomstige grootheden, berekend zonder toepassing van correctie voor waterstofadsorptie op silica zijn aangegeven met dezelfde symbolen, voorzien van een ster. Ook de effectieve kristallietgrootten  $\delta_{eff}$  en  $\delta_{eff}^*$  zijn weergegeven. Tevens is aangegeven de uit de standaardaktiviteiten berekende selektiviteit voor ethanering  $S_e$ . Tenslotte is nog een andere aktiviteitsgrootte berekend n.l. de standaardaktiviteit per gram nikkel-metaal  $A_{m\ g}$ . De betrokken grootheden zijn berekend met behulp van de nikkeloppervlakken  $S_{kat}$ , nikkelgehalten en reductiegraden, waarvan de bepaling is beschreven in hoofdstuk 3.

In figuur (6.13a) is de standaardaktiviteit voor methanering  $A_{m\ s}$  uitgezet tegen de effectieve kristallietgrootte  $\delta_{eff}$ . We zien dat  $A_{m\ s}$  lineair toeneemt bij het groter worden van  $\delta_{eff}$ .



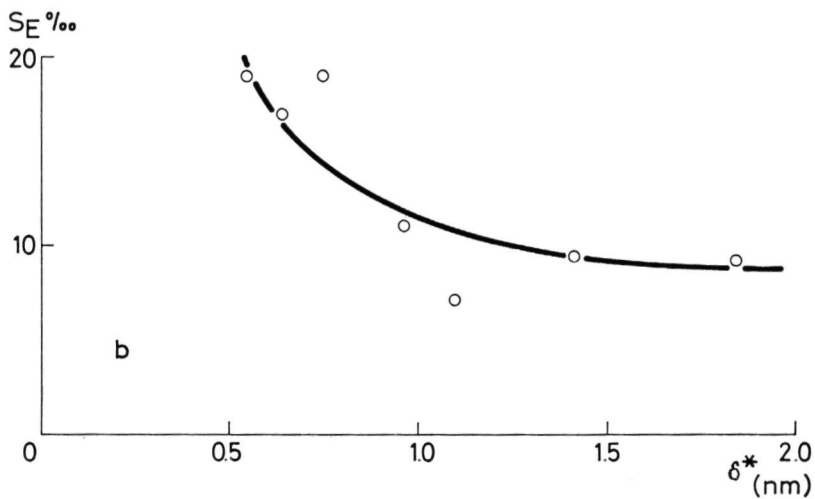
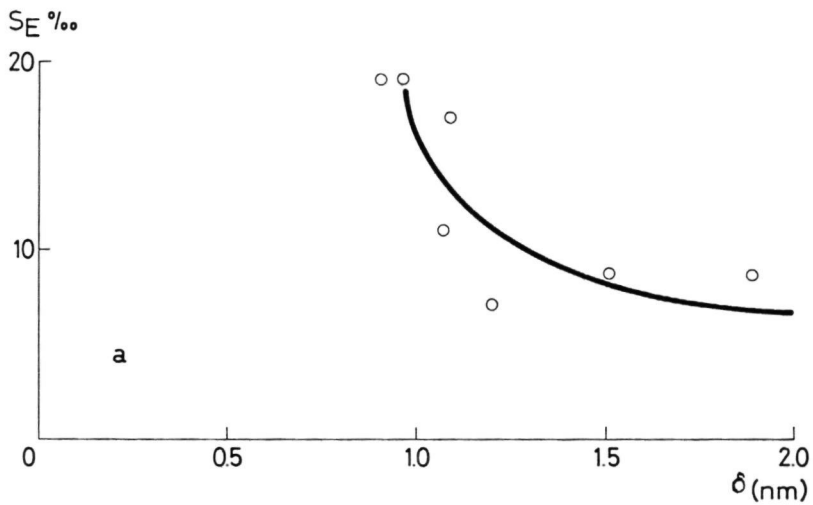
figuur 6.13

Standaardactiviteit voor methanering per oppervlakte-eenheid nikkel  $m^A_S$  en per massa-eenheid nikkel  $m^A_g$  als functie van de effectieve kristallietgrootte (Resp.  $\delta$ ) en  $\delta^*$ ).

a. met silica-korrektie.

b. zonder silica-korrektie.

In dezelfde grafiek is  $m^{A*}_g$ , de activiteit per gram nikkelmetaal, weergegeven. In figuur (6.13b) zijn de overeenkomstige grootheden zonder silicakorrektie gegeven. Ook in dit geval bestaat er een lineair verband tussen  $m^{A*}_S$  en  $\delta^*$ . Op de betekenis van  $m^{A*}_g$  komen wij terug in de discussie. Deze grootheid blijkt slechts weinig te variëren in de reeks katalysatoren. De selectiviteit voor de omzetting tot ethaan  $S_e$  is in figuur (6.14a) gegeven als functie van  $\delta_{\text{eff}}$ , in figuur 6.14b als functie van  $\delta^*_{\text{eff}}$ . Deze selectiviteit, die onder de toegepaste kondities voor alle katalysatoren laag is, vertoont een zwak stijgende tendens van 1 % naar 2 % met afnemende kristallietgrootte.



figuur 6.14

Selektiviteit voor ethanering  $S_e$  als functie van de kristallietgrootte  $\delta_{eff}$ , resp.  $\delta_{eff}^*$ .  $S_e$  is uitgezet in 0/00.

Kat No.	GK 0	NZ 1	GK 1	GK 4	NZ 5	NZ 10	NZ 29	NZ 54	Rij No.
$\delta_{eff}$	0,91	1,09	0,97	1,07	1,20	1,51	1,89	3,84	1
$\delta_{eff}^*$	0,55	0,64	0,75	0,96	1,09	1,41	1,84	3,81	2
$E_a$	78,6	80,2	72,0	84,0	79,1	89,0	90,3	84,1	3
gem.			79				88		4
Rij no. 1 en 2: nm; Rij no. 3 en 4: kJ/mol.									

tabel 6.7

Aktiveringsenergieën voor methanering

Temp °K →	517	526	536	545
$P_{H_2}$ kPa	Orde n in koolmonoxide-partiaaldruk			
96	-0,10	-0,06	-0,06	-0,08
80	-0,14	-0,03	-0,03	-0,07
58	-0,15	-0,05	-0,09	-0,03
37	-0,10	-0,05		-0,07
$P_{CO}$ kPa	Orde m in waterstof-partiaaldruk			
10,9	0,76	0,79	0,81	0,75
2,2	0,77	0,77	0,69	0,74

tabel 6.8

Bepaling van reaktie-ordes bij 4 temperaturen op katalysator NZ 5

#### B. Kinetische gegevens

In tabel (6.7) zijn de schijnbare aktiverings-energieën voor methanering  $E_a$  gegeven. Het blijkt, dat verandering in de kristallietgrootte nauwelijks effect heeft op de aktiveringsenergie. Uit de berekende gemiddelden, tevens aangegeven in de tabel, volgt een zwakke indicatie dat de katalysatoren met kleine kristallieten een iets lagere aktiveringsenergie hebben.

In tabel (6.8) staan de reaktie-ordes  $n$  in CO-partiaaldruk en  $m$

Waterstofdruk	Orde n in CO	CO-druk	Orde m in H <sub>2</sub>
96 kPa	-0,37	2 kPa	0,92
80	-0,30	11	0,71
58	-0,26		
37	-0,24		

tabel 6.9

Reactie-orde in CO (n) en in waterstof (m) van methanering van CO op katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm), bepaald bij 479 K.

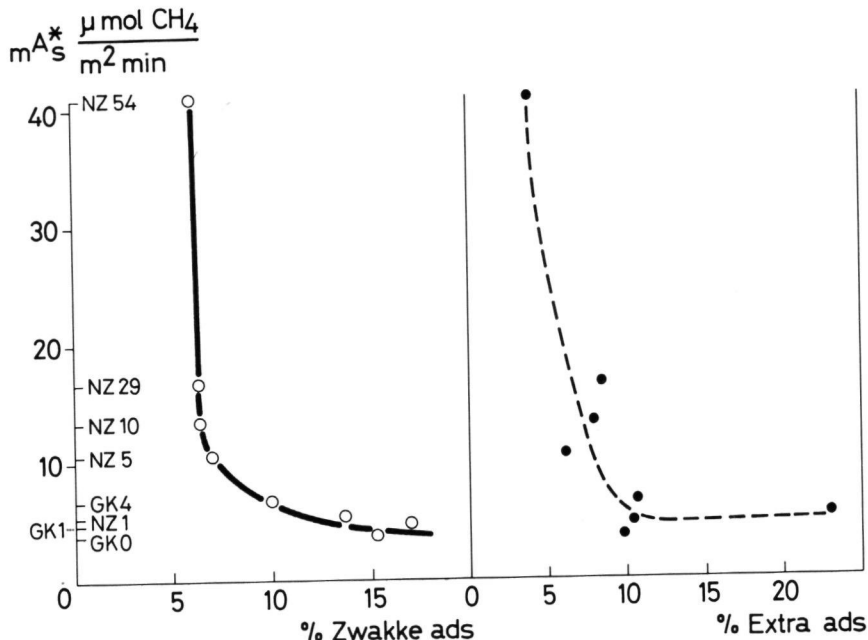
in waterstofpartiaaldruk weergegeven voor katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm). Deze grootheden zijn gemeten bij vier temperaturen en de verder in de tabel aangegeven kondities.

In tabel (6.9) zijn de reactie-ordes in CO- en H<sub>2</sub>-partiaaldruk weergegeven voor katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm). Deze grootheden werden slechts bij één temperatuur bepaald. De reactie-ordes blijken - binnen het bestreken toch nog vrij nauwe gebied van reactie-kondities - nagenoeg onafhankelijk van de kondities. Er is een nauwelijks significante indicatie dat de orde in CO iets minder negatief wordt bij hoger temperatuur. Deze stijging schijnt afwezig voor de positieve orde in waterstof.

De orde in CO is iets meer negatief voor katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) met grote kristallieten dan voor katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm) met kleine kristallieten. Wij moeten hierbij wel in gedachten houden dat de orde in CO voor katalysator NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) bij lagere temperatuur gemeten is dan voor katalysator NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm), hetgeen ook een lagere waarde van de reactie-orde tot gevolg kan hebben.

C. "Trage", "zwakke" en "extra adsorptie"

Tenslotte bespreken we nog de eventuele samenhang met de in hoofdstuk 4 besproken frakties van waterstofadsorptie, de "trage", de "zwakke" en de "extra adsorptie". Wij herinneren eraan dat het percentage trage adsorptie geen systematische samenhang met de kristallietgrootte vertoont. Gegeven de monotone stijging van de methaneringsaktiviteit met toenemende kristallietgrootte is



figuur 6.15

Standaardactiviteit voor methanering  $m_s^A$  als functie van "zwakke", resp. "extra" waterstofadsorptie.

het duidelijk dat er geen samenhang tussen trage adsorptie en activiteit te verwachten is en die ontbreekt dan ook geheel. Voor de percentages zwakke en extra adsorptie is de samenhang met de methaneringsactiviteit gegeven in figuur (6.15a resp. b). Wij zien dat de samenhang van de methaneringsactiviteit met deze beide vormen van adsorptie vrijwel gelijkvormig is.

#### 6.3.5 Diskussie en konklusies

Bespreken we eerst de kinetische gegevens. Zoals tabel (6.10) laat zien passen de in dit onderzoek waargenomen aktive-ringsenergiën goed bij observaties elders. Dit geldt eveneens voor de reaktie-ordes, zoals tabel (6.11) laat zien. Steeds wordt



Katalysator	Temperatuur gebied, K	E <sub>a</sub> kJ/mol	Literatuur
8%Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	523 - 603	116	Huang <sup>21</sup>
Ni-film	523 - 623	93	Araki <sup>10</sup>
Ni-deeltjes 4mm	408 - 448	68	Vlasenko <sup>22</sup>
Ni/div.dragers	433 - 573	75 - 105	Schoubey <sup>23</sup>
5%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	503 - 528	105	Vannice <sup>24</sup>
0,7-51%Ni/SiO <sub>2</sub>	463 - 533	72 - 90	Dit onderzoek

tabel 6.10

Vergelijking tussen aktiveringsenergieën voor methanering uit de literatuur en uit dit onderzoek.

Katalysator	T K	P <sub>H<sub>2</sub></sub> /P <sub>CO</sub> gem.	P <sub>tot</sub> kPa	Orde in H <sub>2</sub>	Orde in CO	Ref.
Ni op diverse dragers	548	3		0,7-0,8	-0,5 tot -0,7	21
Ni-film	570			pos.	neg.	19
Ni/SiO <sub>2</sub> NZ 5	530	11	101	0,76	-0,07	Dit onderzoek
Ni/SiO <sub>2</sub> NZ 54	479	11	101	0,81	-0,29	

tabel 6.11

Vergelijking van reaktie-ordes in de methanering uit literatuurgegevens en uit eigen onderzoek.

een positieve orde in waterstofdruk gevonden en een negatieve orde in CO-druk. Uit de literatuur blijkt dat CO waterstof van het metaaloppervlak kan verdringen omdat CO sterker adsorbeert, hetgeen mogelijk een verklaring kan zijn voor de negatieve orde in CO.

Onze kinetische observaties kunnen in goede benadering worden weergegeven door de betrekking :

	k	A	n	m	E <sub>a</sub>
NZ 5	$6,6 \times 10^{-9}$	0,61	-0,07	0,76	79
NZ 54	$3,9 \times 10^{-8}$	11,5	-0,29	0,81	84
	$\mu\text{mol}/\text{min} \cdot \text{m}^2$	$\mu\text{mol}/\text{min} \cdot \text{m}^2$			$\text{kJ}/\text{mol}$

tabel 6.12

$$R = k P_{\text{CO}}^n P_{\text{H}_2}^m = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) P_{\text{CO}}^n P_{\text{H}_2}^m$$

Voor NZ 5 ( $\delta_{\text{eff}}$  1,20 nm) en NZ 54 ( $\delta_{\text{eff}}$  3,84 nm) zijn de konstanten in tabel (6.12) weergegeven. De druk is in kPa genomen.

De verhouding van de snelheidskonstanten is dan gelijk aan :

$$k_{\text{NZ 54}}/k_{\text{NZ 5}} = 5,9$$

Het verschil in aktiveringsenergie voor deze beide katalysatoren kan nauwelijks significant geacht worden. Dit houdt dan in dat dit getal ook een schatting is van de verhouding van de pre-exponentiële factoren A. Het is dan verder redelijk ook aan te nemen dat de aktiveringsentropieën voor de beide katalysatoren niet significant verschillen, hetgeen dan tot de konklusie leidt, dat deze verhouding ook een schatting is van het verschil in benuttingsgraad van het nikkeloppervlak voor de beide katalysatoren. Op deze bevinding komen we later terug.

De belangrijkste konklusie van dit onderzoek is ongetwijfeld de lineaire toename van de specifieke aktiviteit met de effectieve kristallietgrootte  $\delta$ , resp.  $\delta^*$ . Ook door Vannice<sup>18,24</sup> is voor enkele Ni/SiO<sub>2</sub>-katalysatoren gevonden dat de aktiviteit per oppervlakte-eenheid nikkel groter was voor grotere kristallieten. Door King is voor rutheniumkatalysatoren een verband tussen specifieke aktiviteit en kristallietgrootte gevonden, dat zeer analoog was aan onze waarnemingen voor nikkelkatalysatoren<sup>25</sup>. Indien de betrokken rechten in figuren (6.13a en b) door de oorsprong gaan, dan geldt :

$$\frac{m^A_s}{\delta} = c_1, \text{ een konstante}$$

$m^A_s$  is de methaneringsaktiviteit per  $m^2$  nikkeloppervlak. Deze werd berekend uit :

$$m^A_s = \frac{A}{S_{kat} \cdot G_{kat}}$$

Anderzijds is  $\delta$ , de arbitrair gedefinieerde effectieve kristallietgrootte, gelijk aan :

$$\delta = \frac{431}{S_{Ni}} = \frac{431 \cdot G_{Ni}}{S_{kat} \cdot G_{kat}}$$

met  $S_{Ni}$  het nikkeloppervlak per gram gereduceerd nikkel. Substitutie in de eerste betrekking levert dan :

$$\frac{A}{G_{Ni}} \text{ is konstant}$$

Met andere woorden de betekenis van een rechte door de oorsprong in de grafiek die  $m^A_s$  versus de kristallietgrootte geeft is dat de aktiviteit per gram nikkel konstant moet zijn.

Deze bevinding is geverifieerd door de aktiviteit per gram nikkel direkt te berekenen uit :

$$m^A_g = \frac{A}{G_{Ni}} = \frac{A}{a \times RG \times 10^{-4} \times G_{kat}}$$

waarin  $a$  het nikkelgehalte en  $RG$  de reductiegraad is.

De aldus berekende waarden van  $m^A_g$  zijn weergegeven in kolom 8 van tabel (6.7) en in figuur (6.14a en b).

Het is goed erop te wijzen, dat in deze grootheid het nikkeloppervlak, bepaald door middel van waterstofadsorptie, in het geheel niet voorkomt. Wel komt deze voor in de kristallietgrootte.

Een verklaring voor het feit dat de aktiviteit voor methanering per massa-eenheid nikkel nagenoeg onafhankelijk is van de kristallietgrootte zou kunnen steunen op de aanname dat alle katalysatoren in de eerste "blinde" instelperiode van de methaneringsapparatuur een zodanige verandering zouden ondergaan dat

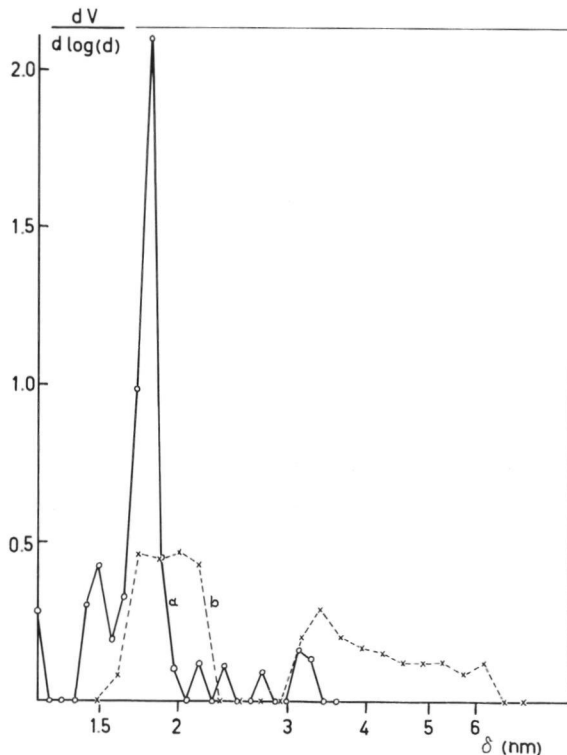
de werkende katalysatoren bij de aktiviteitsmeting alle dezelfde nikkeldispersie en daardoor dezelfde aktiviteit per  $m^2$  nikkel maar ook per gram nikkel zouden hebben. Men zou bijv. kunnen aannemen dat onder de invloed van het reaktiemengsel - binnen een uur - het nikkel "gespreid" zou worden tot atomaire dispersie.

Het is nu nodig verdere observaties te introduceren, afkomstig uit later Nijmeegs onderzoek van Van Meerten,<sup>16</sup> die weliswaar geen deel uitmaken van dit promotie-onderzoek maar zeer relevant zijn voor de discussie.

Indien onder invloed van het reaktiemengsel het nikkel atomair zou worden gedispergeerd, dan zal de verandering die optreedt het grootst zijn bij katalysator NZ 54, de katalysator met initieel de grootste kristallieten. Daarom werden Debye-Scherrer-opnamen gemaakt van gereduceerde NZ 54 voor en na enkele uren reactie. De nikkellijnen werden zeker niet breder en vager, mogelijk zelfs het tegendeel.

Deze wijze van verifikatie is voor de overige katalysatoren niet mogelijk, omdat ze zo kleine kristallieten hebben dat van de gereduceerde katalysator geen bruikbare diffraktiepatronen verkregen worden: het nikkel is "röntgen-amorf". Daarom werd de toestand van het nikkel voor katalysator NZ 5 gevolgd met laagveldmagnetisatiemetingen, gedurende de methanering. Het bleek dat de magnetisatie lineair met de methaneringstijd toenam! Dit moet betekenen dat de gemiddelde kristallietgrootte in de tijd toeneemt. Deze konklusie werd nog op twee manieren geverifieerd. Na verschillende methaneringstijden werd de katalysator gereinigd door afbranden en herreduktie. Daarna werd het nikkeloppervlak bepaald met waterstofadsorptie. Het nikkeloppervlak bleek af te nemen, dus de kristallietgrootte toe te nemen met de methaneringstijd. Deze verandering was in overeenstemming met de verandering van de magnetisatie.

Op het laboratorium van Prof. J. Geus, R.U. Utrecht, werd door middel van magnetisatiemetingen de kristallietgrootte distributie bepaald, zowel direkt na reduktie als na een methaneringstijd van 6 uur. De beide distributies zijn gegeven in figuur (6.16). Er is een duidelijke verschuiving naar grotere kristallieten zichtbaar. Wij herinneren eraan, dat de methaneringsaktiviteit



figuur 6.16

Kristallietgrootte-distributie voor katalysator NZ 5 ( $\delta_{eff}$  1,20 nm)

a. Direct na reductie b. Na 6 uur in de methaneringsreaktor.

in de loop van 6 uur slechts weinig afneemt, dus praktisch konstant gesteld kan worden. Ook nadat het oppervlak koolstofvrij gemaakt is, is de aktiviteit nauwelijks hoger dan de oorspronkelijke waarde. In de loop van de 6 uur methaneren hebben wij dus te maken met een reeks van katalysatoren - steeds in dezelfde massa katalysator - van opklimmende gemiddelde kristallietgrootte.

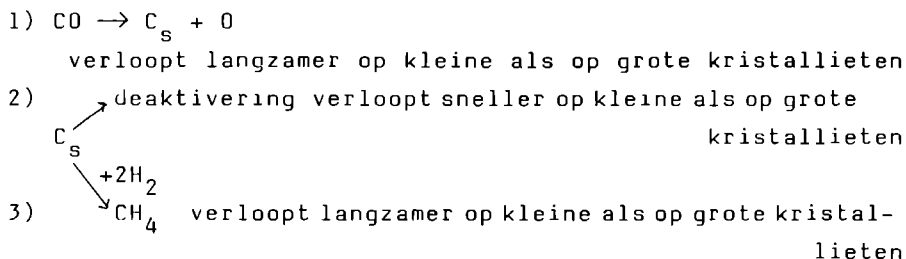
De resultaten konden worden verklaard door aan te nemen dat het nikkel van de kleine kristallieten via nikkelcarbonylen sublimeerde naar de grote kristallieten. Dit is mogelijk als de carbonylen boven de kleine kristallieten een hogere evenwichtsspanning zouden bezitten. Indien de reactie alleen op grote kristallieten kan verlopen, dan heeft een geringe groei van de grote kristallieten ten koste van veel kleine kristallieten tot

gevolg dat de aktiviteit nauwelijks verandert, terwijl de effectieve kristallietgrootte sterk toeneemt als gevolg van een wijziging in de kristallietgrootteverdeling.

Wij hebben dus de konklusie bereikt dat de aktiviteit voor methanering per oppervlakte-eenheid nikkel nagenoeg evenredig toeneemt met de effectieve kristallietgrootte. Het feit dat de aktiviteit voor methanering per massa-eenheid nikkel nagenoeg onafhankelijk is van de effectieve kristallietgrootte, kan gezien bovengenoemde resultaten beschouwd worden als een mathematische toevalligheid.

Uit figuur (6.14) blijkt dat de selektiviteit voor de ethanering toeneemt bij het kleiner worden van  $\delta_{eff}$ . Uit onderzoek aan allages is bekend dat bij verdunnen van actief Ni met inactief Cu de aktiviteit voor methanering sneller daalt dan de aktiviteit voor ethanering, waardoor de selektiviteit voor ethanering stijgt voor kleine ensembles. Dit is in overeenstemming met onze bevindingen.

Zoals in de algemene inleiding wordt vermeld, verloopt de methaneringsreaktie via een geadsorbeerde vorm van koolstof,  $C_s$ , die ontstaat als moleculair geadsorbeerd CO dissocieert. De afname van de aktiviteit voor de methanering bij het kleiner worden van de kristallieten kan verklaard worden als een van de onderstaande reakties op kleine kristallieten verloopt zoals weergegeven in onderstaand schema :



In dit schema past de mogelijkheid dat de adsorptie/dissociatie van CO op het gehele oppervlak plaats vindt, doch dat op de zeer aktieve atomen van lage coördinatie het oppervlakte-carbide zeer stabiel en daardoor onreaktief zou zijn. Dan wordt de afhanke-

lijkheid van de kristallietgrootte althans kwalitatief verklaard door inaktivering van atomen van lage coördinatie. Het is echter ook mogelijk dat de verschillende reaktiestappen grote ensembles van nikkelatomen vereisen, die voornamelijk op de vlakke delen van de nikkelkristallieten voorkomen.

We zien in figuur (6.16) dat de standaardactiviteit  $A_S^*$  daalt van 40 tot  $10 \mu\text{mol CH}_4 / \text{m}^2 \text{min.}$ , terwijl de fraktionele waterstofadsorpties ongeveer hetzelfde blijven. Nemen de percentages "zwakke" en "extra adsorptie" daarentegen toe, dan blijft  $A_S^*$  nagenoeg konstant. Waterstof is een reaktant in de methaneringsreactie. Uit figuur (6.2) blijkt dat het verloop van de methaneringsreactie niet verbonden is met de aanwezigheid van deze zwak gebonden vormen van waterstof, wat gezien de reaktietemperatuur niet verwonderlijk is. Maar ook de sites, waarop deze vormen van waterstof adsorberen, lijken geen specifieke rol te spelen bij de reactie.

### Referenties

1. Coenen, J.W.E.; Meerten, R.Z.C. van; Rynten, H.Th.; - Proc. 5<sup>th</sup> Int. Congres of Catalysis, deel 1, 671, (1973).
2. zie hoofdstuk 1.
3. Sinfelt, I.H.; Yates, D.I.C.; Taylor, W.F.; - J. of Phys. Chem., 69, 1877, (1965).
4. Betta, R.A.V.; Cusumano, J.A.; Sinfelt, I.H.; - J. of Catalysis, 19, 343, (1970).
5. Boudart, M.; - J. of Catalysis, 6, 92, (1966).
6. Ponc, V.; Sachtler, W.M.H.; - Proc. 5<sup>th</sup> Int. Congres of Catalysis, 645, (1973).
7. Dessing, R.P.; - Thesis Leiden (1974).
8. Beelen, J.M.; Ponc, V.; Sachtler, W.M.H.; - J. of Catalysis, 28, (1973).
9. Shridhar, T.S.; Ruthven, D.M.; - J. of Catalysis, 16, 363, (1970).
10. Taylor, W.F.; Yates, D.I.C.; Sinfelt, I.H.; - J. of Catalysis, 4, 374, (1965).
11. Verma, A.; Ruthven, D.M.; - J. of Catalysis, 46, 160, (1977).

12. Merta, R.; Ponec, V.; - J. of Catalysis, 17, 79, (1969).
13. Kuyers, F.J.; Dessing, R.P.; Sachtler, W.M.H.; - J. of Catalysis, 33, 316 - 321, (1974).
14. Somorjai, G.A.; Blakely, D.W.; - Nature 258, 580, (1975).
15. Lankhorst, P.P.; Jongste, H.C. de; Ponec, V.; - in "Catalyst Deactivation", ed. Delmon, B.; Frament, G.F.; Amsterdam (1980), p.43.
16. Kahn, D.R.; Petersen, E.E.; Somerjai, G.A.; - J. of Catalysis 34, 291, (1974).
17. Sabatier, P.; Senderens, J.B.; - C.R. acad. Science 134, 514, (1902).
18. Vannice, M.A.; - J. of Catalysis 37, 449, (1975).
19. Wentreck, P.R.; Wood, B.J.; Wise, H.; - J. of Catalysis 53, 295, (1978).
20. Araki, M.; Ponec, V.; - J. of Catalysis 44, 439, (1976).
21. Huang, C.P.; Richardson, I.T.; - J. of Catalysis 51, 1, (1978).
22. Vlasenko, W.M.; Yuzefovich, G.E.; - Russian Chemical Rev. 38, (9), 728, (1969).
23. Schoubey; - J. of Catalysis 14, 238, (1966).
24. Vannice, M.A.; - J. of Catalysis 44, 152, (1976).
25. King, D.L.; - J. of Catalysis 51, 386, (1978).
26. Meerten, R.Z.C. van; Habets, H.M.J.; Beaumont, A.H.G.M.; Coenen, J.W.E.; - 7<sup>e</sup> congres of Catalysis Tokyo.
27. Barneveld, W.A.A.; Ponec, V.; - J. of Catalysis 51, 426, (1978).



Nadat dit proefschrift geschreven was, is als gevolg van recent uitgevoerde metingen gebleken, dat naar alle waarschijnlijkheid de adsorptie op silica (adsorptie-omstandigheden:  $P = 101,3 \text{ kPa}$ ;  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 16 \text{ uur}$ ; zoals beschreven is in hoofdstuk 3) lager is dan in dit proefschrift wordt beschreven. De oorzaak daarvan is niet helemaal duidelijk, maar waarschijnlijk lag de fout in het gebruik van een Bourdonmanometer (mogelijk een kleine afwijking in de ijkgrafiek). Het is niet uitgesloten, dat ook enkele metingen van de waterstofadsorptie aan de nikkelkatalysatoren, die veelal bij dezelfde temperaturen en drukken zijn uitgevoerd als de waterstofadsorptiemetingen aan silica, met een fout behept zijn. De onzekerheden in de resultaten, zoals die door de silicakorrektie naar voren kwamen, blijven derhalve bestaan.

Dit onderzoek is uitgevoerd aan een reeks Ni/SiO<sub>2</sub>-katalysatoren, met oplopend nikkelgehalte, waardoor verschillende kristallietgrootte-verdelingen zullen ontstaan. Als maat hiervoor is genomen de effectieve kristallietgrootte  $\delta_{\text{eff}}$ , die varieerde van 1 tot 4 nm. In dit gebied waren op grond van gegevens uit de literatuur de meest interessante effecten te verwachten m.b.t. veranderingen in de structuur van het oppervlak.

Naast de karakterisering van deze katalysatoren, waaronder de bepaling van  $\delta_{\text{eff}}$  was het doel van dit onderzoek tweeledig. Ten eerste is m.b.v. waterstofadsorptiemetingen en m.b.v. waterstof TPD-spectra onderzocht of de verschillende adsorptietoestanden, die werden waargenomen konden worden toegekend aan adsorptie op specifieke adsorptie sites, zodat structuurveranderingen m.b.v. bovengenoemde metingen zijn waar te nemen. Ten tweede is bekeken of deze structuurveranderingen een verschil in aktiviteit en selektiviteit te weeg brachten voor verschillende reacties. Deze reacties waren de hydrogenering en hydrogolyse van cyclopropan en de conversie van CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-mengsels tot methaan.

In de algemene inleiding in hoofdstuk 1 wordt beschreven wat de reden en het doel was om het in dit proefschrift beschreven onderzoek uit te voeren. In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de literatuur die betrekking heeft op de structuur van het nikkeloppervlak en de structurgevoeligheid van reacties in het algemeen.

In hoofdstuk 2 wordt beschreven hoe deze katalysatoren indertijd zijn bereid via de methode van de homogene precipitatie. Er wordt ingegaan op de rol die het silica speelt in de structuur en de vorm van de nikkelkristallieten aan de hand van resultaten uit de literatuur.

In hoofdstuk 3 wordt uiteengezet op welke wijze de in dit onderzoek gebruikte katalysatoren gekarakteriseerd zijn op nikkeloppervlak, totaal oppervlak, reductiegraad en nikkelgehalte. Met deze grootheden kon o.a. de effectieve kristallietgrootte  $\delta_{\text{eff}}$  berekend worden.

In de hoofdstukken 4 en 5 komen resp. volumetrische waterstof-adsorptiemetingen en thermisch geprogrammeerde desorptie (TPD)-metingen van waterstof aan katalysatoren uit bovengenoemde reeks aan de orde. Door de waterstofadsorptie onder te verdelen in deeladsorpties (sterke (snelle), zwakke (snelle en langzame) en trage (sterke en zwakke) adsorpties) kon onderzocht worden of er korrelatie bestond tussen deze deeladsorpties en de dispersiegraad van het nikkel. Alleen de zwak gebonden vormen van waterstof leken relatief gezien iets toe te nemen als de effectieve kristallietgrootte van de katalysatoren afneemt. De TPD-spectra lieten zien dat waterstof in verschillende adsorptietoestanden kon adsorberen, zoals ook elders is waargenomen. De vorm van de TPD-spectra, dus de hoeveelheden geadsorbeerde waterstof per adsorptietoestand, verschillen slechts in geringe mate als we de verschillende katalysatoren met elkaar vergelijken. Er kan dus geen systematische samenhang tussen de dispersiegraad en de vorm van de spectra worden waargenomen. In hoofdstuk 5 is ook aandacht geschonken aan de mogelijkheden en beperkingen, die de TPD-methode biedt.

Zoals uit hoofdstuk 6 blijkt leverden beperkte kinetische metingen aan de hydrogenerings- en hydrogenolyse reactie van cyclopropan resultaten op die goed passen in de beschikbare literatuurgegevens. De activiteit onder standaardcondities voor zowel de hydrogenering als de hydrogenolyse alsmede de selectiviteit voor deze laatste reactie vertonen een matige stijging bij toenemende nikkeldispersie. Deze bevindingen worden in verband gebracht met bevindingen elders aan éénkristalvlakken en nikkelalliages. Voor de methaneringsreactie stemden de beperkte kinetische observaties goed overeen met bevindingen elders. Met betrekking tot de structuurgevoeligheid werden hier grote effecten gevonden, tegengesteld aan die bij de cyclopropanhydrogenering: een praktisch lineaire toename van de standaardactiviteit met de kristallietgrootte van het nikkel. De interpretatie van de resultaten bij de laatstgenoemde reactie wordt bemoeilijkt door een inmiddels gedane observatie dat de kristallietgrootte van de katalysatoren tijdens deze reactie veranderen bij een overigens konstant blijvende activiteit.

These investigations were carried out on a series of Ni/SiO<sub>2</sub>-catalysts with increasing nickel content, creating, when reduced, different crystallite size distributions. The effective crystallite size  $\delta_{\text{eff}}$  which has been taken as a standard for this, varied from 1 to 4 nm. Based on data from literature the most interesting effects concerning changes in surface structure might be expected within this interval.

In addition to characterizing these catalysts, among which the determination of  $\delta_{\text{eff}}$ , the purpose of these investigations was twofold. Firstly, with hydrogen adsorption and hydrogen TPD-studies it has been examined if different adsorption states observed could be attributed to adsorption on specific adsorption sites, as a result of which changes in structure may be observed with these methods. Secondly there have been made researches to establish if these changes in structure cause differences in activity and selectivity for several reactions. These reactions have been the hydrogenation and hydrogenolyses of cyclopropane and the conversion of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-mixtures into methane.

The general introduction in chapter 1 gives reason and purpose for the investigations described in this thesis. In this chapter is dealt with literature concerning structure of nickel surface and structure sensitiveness of reactions in general.

In chapter 2 is described in which way these catalysts have been prepared formerly by the method of homogeneous precipitation. In this chapter is dealt with the role of silica in the structure and the shape of the nickel crystallites in view of the results in the literature.

In chapter 3 is stated in which way the catalysts, used in these investigations, have been characterized upon nickel area, total area, degree of reduction and nickel content. With these figures could be calculated, among others, the effective crystallite size  $\delta_{\text{eff}}$ .

In the chapters 4 and 5 the volumetric hydrogen adsorption measurements and the thermal programmed desorption (TPD) measurements on catalysts from the above mentioned series are discussed

respectively. By dividing hydrogen adsorption into partial adsorptions (strong (fast), weak (fast and slow) and slow (strong and weak) adsorptions) could be investigated if any correlation existed between these partial adsorption and the degree of dispersion of the nickel. Only the weakly bounded forms of hydrogen seemed to increase, relatively, with decreasing effective crystallite size. TPD-spectra showed that hydrogen could adsorb, as has been observed elsewhere, in different adsorption states. The shape of the TPD-spectra, so the quantities of adsorbed hydrogen per adsorption state, differ only slightly in comparing the catalysts with each other. So no systematic coherence between the degree of dispersion and the shape of the spectra could be observed. In chapter 5 has also been paid attention to the possibilities and restrictions offered by the TPD-method.

As becomes evident from chapter 6 limited kinetical measurements on the hydrogenation and hydrogenolyses reaction of cyclopropane gave results which fitted well in the available literature data. The activity under standardized conditions as well as for hydrogenation as for the hydrogenolyses, and also the selectivity for the latter show a moderate increase with increasing nickel dispersion. These findings are put together with the findings on single crystal faces and nickel alloys elsewhere. For the methanation reaction the limited kinetical observations correlated well with findings elsewhere. In connection with the structure sensitiveness large effects were found, opposite to those with hydrogenation of cyclopropane: a nearly linear increase of standard activity with crystallite size of nickel. The interpretation of the results of the latter reaction are interfered by recently made observations that crystal size of the catalysts vary during that reaction at otherwise constant activity.

Op deze plaats wil ik gaarne mijn dank betuigen aan allen, die hun medewerking hebben verleend aan het tot stand komen van dit proefschrift.

In de eerste plaats gaat mijn erkentelijkheid uit naar de Nederlandse Organisatie voor Zuiver-Wetenschappelijk Onderzoek (Z.W.O.) en de Stichting Scheikundig Onderzoek Nederland (S.O.N.) voor de financiële steun, die ik gedurende de jaren van het onderzoek heb mogen ontvangen van deze instanties.

Mevrouw M.M.G. Arts - Hendrix en de heren J.P.J. Verlaan en H.M.J. Habets ben ik zeer erkentelijk voor de wijze waarop zij in het kader van hun doctoraalstudie hebben bijgedragen aan dit proefschrift.

De heer P.F.M.T. van Nisselrooy heeft mij erg geholpen met de computerverwerking van de I.P.D.-spectra.

Een bijzonder woord van dank ben ik verschuldigd aan de heer G.A.M. Broekhuysen die op velerlei wijzen geholpen heeft bij de technische problemen, die zich voordeden bij de bouw van het U.H.V.-systeem.

Annemarie Reimerink dank ik heel hartelijk voor de zeer consciëntieuze wijze waarop zij de lay-out en het typewerk voor dit proefschrift verzorgde.

Zeker niet in de laatste plaats wil ik mijn moeder bedanken, die het mij mogelijk gemaakt heeft een academische studie te voltooien zonder welke dit proefschrift niet geschreven zou zijn, en die zich hiervoor menig offer heeft moeten getroosten.

## Curriculum Vitae

De schrijfster van dit proefschrift deed haar eindexamen HBS-B als leerling van de Thiemstra HBS te Den Haag.

In hetzelfde jaar begon zij haar studie Scheikunde in Leiden, waar zij het kandidaatsexamen S2 met goed gevolg aflegde in 1971.

Haar doctoraalstudie begon op de afdeling Heterogene Katalyse van Prof. Dr. W.M.H. Sachtler onder leiding van Dr. V. Ponec. Als bijvak koos zij op de afdeling Organische Chemie van Prof. Dr. E. Havinga Fotochemie o.l.v. Dr. J. Cornelisse, en op de afdeling Chemische Thermodynamica van Dr. J. Joustra Fysisch-chemische Scheidingsmethoden.

Op 22 november 1974 legde zij met goed gevolg haar doctoraal-examen af en verwierf de eerstegraads onderwijsbevoegdheid.

Op 1 mei 1975 begon zij, 1 maand in dienst van de Katholieke Universiteit Nijmegen, daarna in dienst van SON/ZWO, op de afdeling Fysische Chemie III van Prof. Dr. Ir. J.W.E. Coenen het in dit proefschrift beschreven onderzoek.

Het experimentele deel werd beëindigd op 31 mei 1979 door beëindiging van het dienstverband met SON/ZWO. Sindsdien werkte zij aan de verwerking van haar onderzoeksresultaat.

Op 1 september 1980 trad zij in dienst van Dow Chemical Nederland BV met een onderzoeksopdracht op het gebied van de Katalyse.

In 1977 huwde zij G.H.J. Reimerink.





Zavorin et al. hadden gezien de relatief grote nikkeloppervlakken en de lage opwarm- en flowsnelheden rekening moeten houden met het optreden van readsorptie, waardoor de door hen gehanteerde formules ter bepaling van  $E_{des}$  niet gebruikt hadden mogen worden.

*Zavorin, V.A.; Fasman, A.B.; Mukhamedov, R.Kh.;  
-Kinetika I Kataliz, 18, (4), 815*

Meer overeenstemming over de experimentele omstandigheden waaronder een oppervlaktebedekking van  $\varnothing=1$  bij adsorptie van waterstof op nikkel wordt bereikt zou het onderling vergelijken van de resultaten gemakkelijker maken.

De door Aben et al. gevonden correlatie tussen de benzeenhydrogeneringsaktiviteit en de desorptieplek bij lage temperatuur is aanvechtbaar.

*Aben, P.C.; Eijk, d. van der; Oelderik, J.M.;  
-Proc. 5<sup>th</sup> Int. Congr. of Catal., 1, 49*

De konklusie van Popova en Babenkova, dat waterstof alleen via een 1<sup>e</sup>-ordeproces van een nikkeloppervlak desorbeert, is onjuist.

*Popova, N.M., Babenkova, L.V.,  
-React. Kinet. Catal. Lett., 11, (2), 187, (1979)*

TPD-meetopstellingen zouden moeten worden uitgerust met drukmeters, die tenminste de partiële druk van het gedesorbeerde gas registreren.

Alhoewel Prudnikova et al. tot een waarschijnlijk juiste conclusie komen dat de koperionen aktieve sites voor methanolsynthese vormen, laten hun resultaten met koperbevattende spinellen ook een andere interpretatie toe.

*Prudnikova, O.Yu.; Makarova, O.V.; Yurieva, T.M.;  
-React. Kinet. Catal. Lett. 14, 443, (1980)*

Ten onrechte besteedt de HPLC-instrumentenindustrie onvoldoende aandacht aan de ontwikkeling van universele lipide-detectors.

Bij de fosfolipide-analyse met HPLC en TLC volgens Geurts van Kessel et al. wordt te weinig aandacht besteed aan het storende effect van mogelijk aanwezige metaalionen.

*Geurts van Kessel, W.S.M.; et al;  
-Biochim. Biophys. Acta, 486, 524, (1977)*

Een kwantitatieve analyse van vaste stoffen m.b.v. Augerspectroscopie moet van andere vergelijkingen uitgaan dan degene die Hall en Morabito gebruiken.

*Hall, P.M.O., Morabito, J.M.;  
-Surf. Sc., 83, 391, (1979)*

Door een gerichte, begrijpelijke voorlichting in de omliggende gemeenten, door meer frequente open dagen met specifieke onderwerpen, door het in samenwerking met de overheid opstellen van richtlijnen op het gebied van veiligheid en milieu en door het stimuleren van toegepast wetenschappelijk onderzoek aan nederlandse universiteiten, kan de chemische industrie meer doen om de toenemende invloed van de overheid en het publiek met de doelstellingen van deze industrietak in overeenstemming te brengen.

Limitering van de alimentatieplicht zou opgevat moeten worden als een emancipatie-bevorderende maatregel, die huwelijkspartners ertoe brengt en in staat stelt hun leven zodanig in te richten, dat zij beiden in dezelfde mate het vermogen behouden betaalde arbeid te verrichten.

Iedere straathoek zou moeten worden voorzien én van een straatnaam, én van een aanduiding welke huisnummers in welke richting zijn te verwachten.

Bij Bridge zal de gelijkwaardigheid van de man, vaak "Heer" genoemd, en de vrouw, soms "Dame" genoemd, nooit bereikt kunnen worden.

De in menige huwelijksannonce voorkomende keuze de mannelijke toekomstige huwelijkspartner aan te duiden met, indien daarop rechthebbend, titels, gevolgd door voorletters en familienaam, de vrouwelijke toekomstige wederhelft daarentegen met voor- of roepnaam en familienaam, getuigt van gebrek aan gelijkwaardigheid in het nog te sluiten huwelijk.

De banenmarkt van de Rijksoverheid bij de Rijkopsycho-logische Dienst is een plaats, waar vrager en aanbieder zorgvuldig gescheiden worden gehouden, en dientengevolge geen banenmarkt, maar eerder een banenvitrine.



